

Université de Nancy - Faculté des Sciences

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le titre de Docteur de l'Université de Nancy

MENTION "SCIENCES"

PAR

Marcel DE DEMO

Ingénieur Chimiste I. C. N.

Préparateur à la Faculté des Sciences

1^{re} THESE. — Contribution à l'étude des $\alpha\alpha'$ -diméthyl- et
 $\alpha\alpha'$ -dibenzyl-cyclanones.

2^e THESE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 12 JUIL 1934 devant la Commission d'examen

Président . . .	MM TRAVERS
Examineurs . }	CORNUBERT
	VAVON

NANCY

SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES

1933

1934

Université de Nancy - Faculté des Sciences

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le titre de Docteur de l'Université de Nancy

MENTION "SCIENCES"

PAR

Marcel DE DEMO

Ingénieur Chimiste I. C. N.

Préparateur à la Faculté des Sciences

1^{re} THESE. — Contribution à l'étude des $\alpha\alpha'$ -diméthyl- et
 $\alpha\alpha'$ -dibenzyl-cyclanones.

2^e THESE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le

devant la Commission d'examen

Président . . .	MM. TRAVERS
Examineurs . }	CORNUBERT
	VAVON

NANCY

SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES

1933

Université de Nancy - Faculté des Sciences

Doyen: M. LEAU

Assesseur: M. GAIN

Doyen honoraire : M. PETIT

Professeurs honoraires: MM. CARTAN, BLAISE, THOULET, GUYOT, GUNTZ, GRIGNARD, DARMOIS E., GUTTON.

Maîtres de conférences honoraires: MM. FÉRÉE,
DELATOUR

Professeurs:

MM. CUÉNOT.....	Zoologie.
MAUDUIT	Electrotechnique.
GAIN	Botanique.
HUSSON.....	Mécanique rationnelle.
TRAVERS.....	Chimie industrielle.
VAVON.....	Chimie organique.
BOURION.....	Chimie physique et Electrochimie.
LEAU.....	Calcul différentiel et intégral.
FALLOT.....	Géologie.
CORNUBERT.....	Chimie.
LONGCHAMBON.	Minéralogie.
COURTOT.....	Chimie appliquée à la teinture.
CROZE.....	Physique.
MENTRÉ.....	Mécanique appliquée.
BOUIN.....	Zoologie appliquée.
DE MALLEMANN	Physique.
JOLY.....	Géologie de Lorraine.
CHEVALLIER.....	Physique.

Maîtres de Conférences:

MM. RAYBAUD	Botanique.
DELSARTE.....	Mathématiques appliquées.
POIROT.....	Physique.

Chargés de cours:

MM. LAFFITTE.....	Chimie générale.
DUBREIL.....	Analyse supérieure.

Maître de conférences adjoint:

M. FRIEDEL..... Botanique.

Secrétaire: M. BERTRAND



A la Mémoire de ma Mère

A mon Père

*Témoignage de profonde affection
et de reconnaissance.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547405_0005

A mon Maître,
Monsieur R. CORNUBERT,
Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy

Doyen de la Faculté des Sciences.

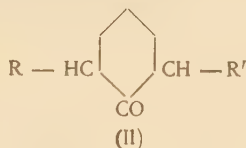
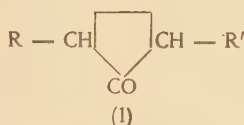
Hommage respectueux.

PREMIÈRE THÈSE

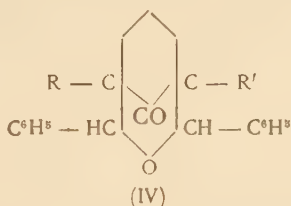
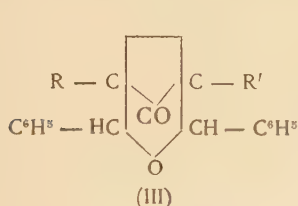
Contribution à l'étude des $\alpha\alpha'$ -diméthyl-
et $\alpha\alpha'$ -dibenzyl-cyclanones

INTRODUCTION

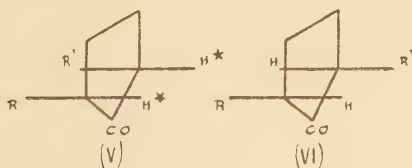
M. CORNUBERT et ses collaborateurs ont montré que les $\alpha\alpha'$ -dialcoyl-cyclopentanones et -cyclohexanones de formules générales (I) et (II) se combinent à l'aldéhyde benzoïque sous l'in-



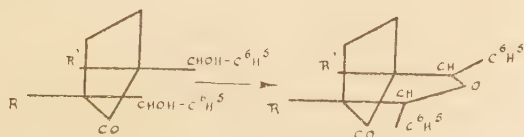
fluence de l'acide chlorhydrique en engendrant des combinaisons tétrahydropyroniques de formules (III) et (IV). Ces corps



sont des systèmes bicycliques. Or les $\alpha\alpha'$ -dialcoylcyclopentanones doivent exister sous deux formes isomères géométriques, la forme cis (V) et la forme trans (VI); et si l'on conçoit aisément la



génération d'une combinaison tétrahydropyronique à partir d'une cétone cis par remplacement des atomes d'hydrogène marqués d'une astérisque, il est beaucoup plus difficile d'envisager

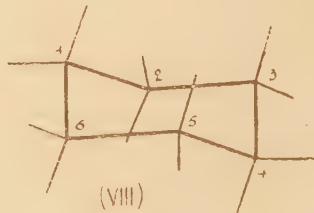
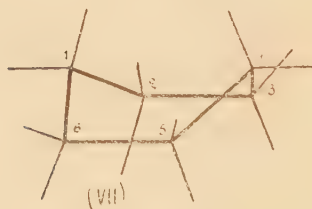


au départ de la cétone trans la génération d'un deuxième cycle par un processus identique.

La question se présentait de la même manière en ce qui concerne les cyclohexanones lorsque nous avons commencé ce travail en 1931; mais il n'en est plus tout à fait de même aujourd'hui.

En 1931 l'isomérisie cyclohexanique se rattachait encore, au point de vue du calcul du nombre des isomères tout au moins, à la théorie dite de la tension émise par von BAEYER en 1885 (1) d'après laquelle les directions d'attraction entre atomes, c'est-à-dire les directions des valences, peuvent être déviées par rapport à l'angle de $109^{\circ},28'$ que font entre elles les valences de l'atome de carbone, cette déviation entraînant une tension, qui augmente avec la grandeur de cette déviation (2). Dans cette représentation le noyau cyclohexanique était plan et tendu.

Pendant que les chimistes utilisaient cette théorie de von BAEYER, SACHSE, dans un mémoire théorique (3), montrait qu'il y a possibilité de représenter le noyau cyclohexanique par deux modèles non tendus, mais non plans, le premier (VII) dit « en bateau », le deuxième (VIII) dit « en chaise », et MOHR



(4) par la suite insistait sur ces modèles et sur leurs propriétés.

(1) VON BAEYER, *Ber.*, 1885, t. 18, p. 2269.

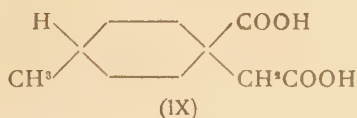
(2) Le noyau cyclopentanique correspondant à un angle de 108° se ferait sensiblement sans tension en formant un plan, tandis que le noyau cyclohexanique ne pouvait former un plan qu'en accusant une tension mesurée par l'angle $-5^{\circ}, 16'$. Par cette théorie von BAEYER interprétait un certain nombre de faits expérimentaux.

(3) SACHSE *Ber.*, 1890, t. 23, p. 1363.

(4) MOHR, *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 98, p. 315, 1918.

En particulier depuis 1920 divers faits ont montré la faible valeur de la théorie de von BAEYER; ce sont principalement: 1° la synthèse des cyclanones supérieures par RUZICKA (1) ; 2° la découverte par HÜCKEL (2) de deux décahydronaphtalènes, de deux α -décalones, de trois α -décalols et de deux β -décalols, puis de deux hydrindanones (3) et de deux décahydroquinoléines (4) ; 3° les passages du noyau cyclopentanique au noyau cyclohexanique et inversement.

Jusqu'en 1931 toutefois la théorie de SACHSE ne pouvait convenir pour le calcul du nombre des isomères formés par une substance cyclohexanique monocyclique; il fallait toujours tabler sur le nombre des isomères d'après la théorie de von BAEYER. Mais en 1931 KUDRAT-I-KHUDA (5), a publié un mémoire dans lequel il déclare avoir isolé quatre acides de for-



mule (IX). Avec la théorie de von BAEYER on n'en peut prévoir que deux. On ne peut donc plus aujourd'hui retenir la théorie de von BAEYER pour le calcul du nombre des isomères et force est de s'adresser à la seule autre représentation possible à l'heure actuelle: la théorie de SACHSE-MOHR. Les faits avancés par KUDRAT-I-KHUDA ne sont cependant en accord avec cette théorie que si l'on admet qu'un dérivé cyclohexanique déterminé représente un équilibre entre les deux formes « en bateau » et « en chaise » sans quoi le nombre des isomères prévisibles est bien supérieur à celui des isomères préparés; cette idée d'un équilibre interprète en particulier la connaissance d'un seul cyclohexane.

En ce qui concerne une $\alpha\alpha'$ -diméthyl — ou $\alpha\alpha'$ -diben-

(1) RUZICKA, *Helv. chim. Act.* 1928, t. II, p. 496 et 1174.

(2) HÜCKEL, *Lieb. Ann.*, t. 441, p. 1, 1925.

(3) HÜCKEL, *Lieb. Ann.*, t. 451, p. 131, 1927.

(4) HÜCKEL, *Lieb. Ann.*, t. 453, p. 163, 1927.

(5) KUDRAT-I-KHUDA, *Journ. of the indian chemical Society*, 1931, p. 277.

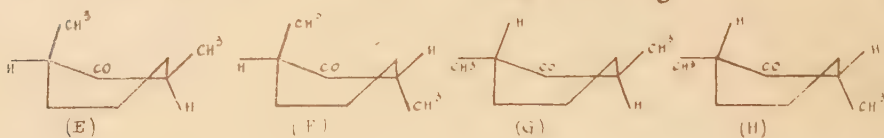
zylcyclohexanone le nombre des isomères possibles est le suivant avec la forme « en bateau » :

1° Si le CO est sur le carbone 1. — Il existe trois $\alpha\alpha'$ -diméthylcyclohexanones : deux inactives (A et B) et une racémique (le racémique de C et D)



chacune d'elles étant superposable à une cétone ayant le CO à l'atome 4.

2° Si le CO est sur le carbone 2. — Il existe quatre $\alpha\alpha'$ -diméthylcyclohexanones racémiques par association des cétones dessinées ci-dessous avec les cétones dans lesquelles le CO est sur le carbone 3, chacune de ces huit cétones étant superposable avec une autre cétone ayant le CO soit en , soit en .



Il en serait de même avec le schéma « en chaise », ce qui ferait en tout quatorze isomères si l'on n'admet pas un équilibre entre les formes « en chaise » et les formes « en bateau », et sept seulement si l'on admet cet équilibre.

En résumé : 1° il ne peut exister que deux $\alpha\alpha'$ -diméthyl- ou dibenzyl-cyclohexanones si l'on se base sur la théorie du noyau plan; 2° il peut en exister plus de deux si l'on rejette cette théorie, ce qui paraît nécessaire aujourd'hui; 3° les diverses $\alpha\alpha'$ -diméthylcyclohexanones prévisibles doivent pouvoir former des combinaisons tétrahydropyroniques avec des facilités différentes; les cétones (A) et (B) doivent en fournir plus facilement que les cétones C, D, E, F, G, H qui, de la même manière que l' $\alpha\alpha'$ -diméthylcyclopentanone trans, ne devraient même pas en fournir.

EXPOSÉ DE CES RECHERCHES

Le but de notre travail a donc été d'atteindre les isomères cis et trans d'une cyclopentanone $\alpha\alpha'$ -disubstituée et d'essayer de les distinguer par action de l'aldéhyde-benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique. Nous avons aussi cherché à acquérir le même résultat avec des isomères cyclohexaniques.

Jusqu'à présent des isomères de cette nature, cyclopentaniques ou cyclohexaniques, ont été peu étudiés et l'on n'en a décrit qu'un petit nombre (1).

On connaît deux $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclohexanones fondant respectivement à 122° et 103° ; la première découverte par BORSCHÉ par hydrogénation catalytique de la dibenzylidèncyclohexanone (2), a été réobtenue par MM. CORNUBERT et BORREL par hydrogénation catalytique de cette dibenzylidèncyclohexanone soit au platine, soit au nickel (3); la seconde, isolée par MM. CORNUBERT et BORREL par hydrogénation catalytique au platine de la dibenzylidèncyclohexanone (3), se forme dans la benzylation de l' α -benzylcyclohexanone (4).

On a aussi décrit deux $\alpha\alpha'$ -diméthylcyclohexanones, l'une qui serait un isomère cis dans la représentation de von BAEYER, car elle donne deux oximes et deux semicarbazones (5) et l'autre qui a été donnée comme trans par SKITA (6), et dont nous parlerons dans ce travail.

(1) Par contre chez des α' -alcoyl — β -méthylcyclohexanones, on connaît en particulier la menthone et l'isomenthone, et l'on décrit deux $\beta\alpha'$ -diméthyl — et deux $\gamma\alpha'$ -diméthylcyclohexanones. — ($\beta\alpha'$: GODCHOT et BEDOS, *Bull.*, 1925 (4), t. 37, p. 1637; 1926 (4), t. 39, p. 95; $\gamma\alpha'$: GODCHOT et BEDOS, *C. R.*, 1925, t. 180, p. 751).

(2) BORSCHÉ, *Ber.*, 1912, t. 45, p. 46.

(3) R. CORNUBERT et Chr. BORREL, *Bull. Soc. Chim.*, t. 45, p. 1148, 1929.

(4) R. CORNUBERT et A. MAUREL, *Bull. Soc. Chim.*, t. 49, p. 1498, 1931.

(5) R. CORNUBERT, *Comp. Rend.*, t. 186, p. 585, 1928; R. CORNUBERT et P. ROBINET, *Comp. Rend.*, t. 194, p. 1081, 1932.

(6) SKITA, *Ber.*, t. 56, p. 2234, 1923.

Nous avons cherché à préparer un premier couple d'isomères géométriques en nous basant sur les faits suivants: il existe deux $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclohexanones que MM. CORNUBERT et BORREL n'ont pu combiner à l'aldéhyde benzoïque; par contre l' $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclopentanone a fourni une combinaison tétrahydropyronique avec un excellent rendement, en conséquence nous avons cherché à préparer l'isomère géométrique de cette dibenzylcyclopentanone. Cette question fera l'objet de la première partie de notre travail, tandis que dans la deuxième partie nous nous intéresserons aux dibenzylcyclohexanones dont nous avons repris l'étude; dans la troisième nous décrirons des essais concernant les $\alpha\alpha'$ -diméthylcyclohexanones.

PREMIÈRE PARTIE

Essais en vue de l'obtention et de la différenciation des $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclopentanones cis et trans

L' $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclopentanone a été obtenue par hydrogénation catalytique de la dibenzylidèncyclopentanone F: 190° , tout d'abord par BORSCHÉ (1) sous l'influence du palladium colloïdal, puis par M. CORNUBERT au moyen d'un nickel formique (2); le premier a isolé une substance fondant à 47° , le second a préparé un corps fondant à 37° .

Nous avons cherché à reproduire ces $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclopentanones, ou à en préparer éventuellement d'autres isomères en utilisant diverses voies.

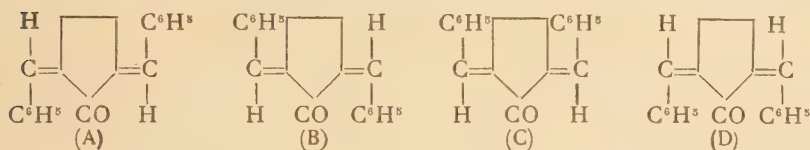
CHAPITRE I. — M. CORNUBERT (2), puis MM. CORNUBERT et MAUREL (3) ont isolé une deuxième dibenzylidèncyclopentanone F: 129° ; nous avons préparé par la même méthode (distillation de l'isomère F: 190°) une certaine quantité de ce corps espérant que son hydrogénation conduirait peut-être à une dibenzylcyclopentanone différente de celle obtenue par l'hydrogé-

(1) BORSCHÉ, *Ber.*, t. 45, p. 46, 1912.

(2) R. CORNUBERT, *Comp. Rend.*, t. 190, p. 440, 1930.

(3) R. CORNUBERT et A. MAUREL, *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 51, p. 50, 1932.

nation de l'isomère F: 190°. A côté de l'isomère F: 190° inaltéré, de teinte jaune citron, nous avons obtenu l'isomère F: 131° (et non 129°) d'aspect amorphe et de teinte bistre clair, ainsi qu'une petite quantité d'un troisième corps de même composition centésimale fondant à 141° et se présentant sous la forme de lamelles argentées très brillantes. Nous ne pouvons dire actuellement s'il s'agit de trois formes distinctes (les corps C et D, et la substance A ou B); nous avons simplement



observé que le mélange de ces deux corps F: 131° et 141°, fond à 134°. Tant avec l'isomère F: 190° qu'avec le corps F: 131°, des hydrogénations par des nickels formiques nous ont donné deux dibenzylcyclopentanones fondant respectivement à 39° et 58° sur lesquelles nous reviendrons plus loin. Par contre, l'hydrogénation de l'isomère F: 141° a conduit à un liquide dans lequel l' $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclopentanone a pu être caractérisée par sa combinaison tétrahydropyronique à côté de deux corps (benzylidènebenzylcyclopentanones) F: 129 et 240° (v. chapitre VI) qu'on obtient aussi à partir de l'isomère F: 190°.

Cette étude nous a fait chercher une méthode commode de préparation de l'isomère F: 131°. Nous avons essayé l'action de divers agents de condensation de la cyclopentanone et de l'aldéhyde benzoïque en opérant en milieu hydroalcoolique, les uns créant un milieu acide, les autres un milieu alcalin. Les agents acides ne nous ont fourni que le corps F: 190° tandis que les agents alcalins, suivant leur nature et les conditions d'utilisation, ont engendré soit un dialdol F: 158°, soit un dialdol F: 178°, soit la précédente dibenzylidèncyclopentanone F: 190°. N'ayant pu isoler ainsi l'isomère F: 131°, nous avons cherché à l'atteindre par d'autres voies: a) en condensant par divers alcoolates de sodium: méthylate, éthylate, propylate, isobutylate, amylate, ce qui a encore donné l'isomère F: 190°; de plus l'isomère F: 131° étant produit à haute

température, nous avons essayé de condenser par une petite quantité de cétylate à 250° en tube scellé, mais nous n'avons encore obtenu que l'isomère F : 190° ; b) par déshydratation des dialdols par l'anhydride acétique, ce qui n'a fourni que l'isomère F : 190° ; c) par distillation des aldols à la pression atmosphérique, ce qui a fourni une petite quantité d'isomère F : 190° à côté principalement de benzaldéhyde et de cyclopentanone.

CHAPITRE II. — *Par hydrogénation catalytique.* — Au départ de la dibenzylidèncyclopentanone F : 190° nous avons cherché à atteindre des dibenzylcyclopentanones différentes, sous l'influence de catalyseurs variés ; nous avons utilisé : nickels riches en fer, nickels pauvres en fer, cobalts et fers obtenus par pyrogénéation des formiates correspondants. Disons de suite que le fer n'a pas provoqué la moindre trace d'hydrogénation : au contraire, les nickels et les cobalts, ces derniers bien plus lentement que les nickels et souvent après un temps d'induction très marqué, nous ont donné les isomères F : 39° et 58° ; l'opération se fait très nettement en deux temps, si bien que si l'on arrête l'hydrogénation après avoir fixé 50 à 60 % de l'hydrogène nécessaire à la saturation intégrale des doubles liaisons, on isole la benzylidènebenzylcyclopentanone F : 129° à côté d'une petite quantité d'un corps F : 240° (voir chapitre VI).

En ce qui concerne les nickels pauvres en fer, nous avons étudié l'épuisement du catalyseur. Nous avons observé que le catalyseur diminuait d'activité d'une opération à l'autre, mais en fournissant toujours les mêmes corps.

En ce qui concerne les cobalts, il faut noter qu'ils paraissent beaucoup plus sensibles que les nickels à l'influence des impuretés possibles de leurs sels.

CHAPITRE III. — *Hydrogénation chimique.* — L'hydrogénation par l'amalgame de sodium à 2,5 % a donné ou bien les deux corps F : 39° et 58°, ou bien le corps F : 58° seulement.

L'hydrogénation par le zinc et l'acide acétique a donné des produits différents ; par l'alcool et le sodium, la matière première n'a pas été attaquée.

CHAPITRE IV. — *Par transposition de la dibenzylcyclopentanone* F : 39°. — Un essai a été tenté en chauffant en tube scellé avec de l'éthylate de sodium à 155°-165°. A côté d'une petite quantité de dibenzylcyclopentanol F : 127° et d'une quantité assez importante de dibenzylcyclopentanol F : 60°, nous avons trouvé une quantité assez importante de dibenzylcyclopentanone F : 58° et une trace d'un produit F : 58-60° différent de la cétone F : 58° et du dibenzylcyclopentanol F : 60°. Il y a donc production d'un corps nouveau dont la nature nous échappe actuellement.

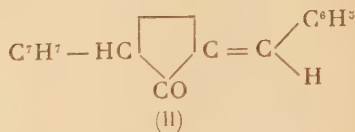
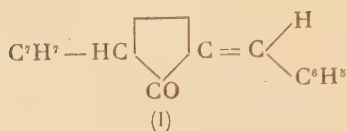
Un autre essai de transposition effectué sous l'influence de l'acide chlorhydrique dissous dans l'acide acétique à 160° en tube scellé nous a donné la dibenzylcyclopentanone F : 58° à côté de résines.

Il y a donc possibilité de transposer le corps F : 39° en le corps F : 58° à la température de 160° ; nous verrons plus loin que cette température n'est pas nécessaire pour observer ce résultat.

CHAPITRE V. — *Par benzylation de l' α -benzylcyclopentanone*. — La benzylation de l' α -benzylcyclohexanone donnant 99 % d' $\alpha\alpha$ -dibenzylcyclohexanone à côté de 1 % d' $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclohexanone différente de celle habituellement obtenue par hydrogénation de la dibenzylidènegyclohexanone, nous avons essayé de préparer une nouvelle $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclopentanone, au moins en petite quantité, par benzylation de l' α -benzylcyclopentanone ; malheureusement non seulement nous n'avons pas pu isoler de dérivé cristallisé, mais nous n'avons même pas pu caractériser un corps quelconque par l'aldéhyde benzoïque en milieu chlorhydrique.

CHAPITRE VI. — *Benzylidènebenzylcyclopentanones* (corps F : 129° et 240°). — Le corps F : 129° est une benzylidènebenzylcyclopentanone ; quant à la substance F : 240°, elle répond à la même composition, mais nous n'avons pu établir s'il s'agit d'un isomère ou d'un polymère ; toutefois nous pensons qu'elle représente un isomère, car l'hydrogénation totale de la dibenzylidènegyclopentanone en dibenzylcyclopentanone n'en fait retrouver que rarement. Nous ne pouvons dire natu-

rellement quelle formule, (I) ou (II), revient à chacun de ces corps.



Nous ajouterons que le corps F : 129° se transforme lentement en le corps F : 240°.

CHAPITRE VII. — *Etude des dibenzylcyclopentanones obtenues.* — Les deux corps F : 39° et 58° ont bien la composition d'une $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclopentanone. Ils sont transposables l'un dans l'autre sous l'influence de l'éthylate de sodium et l'on obtient des mélanges des deux cétones dans lesquels domine la cétone F : 58° ; ces mélanges étant approximativement identiques, nous nous demandons s'il ne s'agirait pas d'un équilibre. De plus l'acide chlorhydrique d'une part, la soude d'autre part, provoquent la transposition de la cétone F : 39° en la cétone F : 58°.

Ces deux cétones conduisent :

- a) à la même combinaison tétrahydropyronique F : 203° à côté d'une petite quantité d'une substance qui doit être une autre combinaison tétrahydropyronique F : 152°.
- b) à la même semicarbazone F : 165°.
- c) à la même oxime F : 140°.
- d) aux mêmes alcools secondaires F : 60° et 127°.

Ces corps, conduisant aux mêmes dérivés, peuvent être considérés soit comme des formes cristallines en faux équilibre, hors la présence de certains catalyseurs, d'une même $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclopentanone, soit comme les deux stéréoisomères cis et trans possibles, doués d'une mobilité extraordinaire et pouvant peut-être exister en équilibre, au moins en présence de certains catalyseurs. Pour essayer de trancher cette question, il faudrait tenter une opération se réalisant en milieu neutre et à basse température, l'hydrogénation par le platine en milieu étheré, pour

voir si l'on obtiendrait le même corps ou des corps différents ne présentant plus les phénomènes précédents (opération identique à celle décrite plus loin à propos des $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclohexanones).

DEUXIÈME PARTIE

Essais en vue de l'étude des deux $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclohexanones connues avant notre travail. Isolement d'une troisième (?) dibenzylcyclohexanone.

Nous rappellerons qu'avant que nous entreprenions ce travail on connaissait deux $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclohexanones fondant respectivement à 103° et 122° .

A la suite de nos précédentes recherches sur l'hydrogénation partielle de la dibenzylidènenecyclopentanone F : 190° nous avons engagé une étude parallèle sur la dibenzylidènenecyclohexanone F : 118° , la seule connue d'ailleurs, dans le but: 1° d'essayer d'obtenir ainsi la benzylidène- α -benzylcyclohexanone en vue d'une étude sur sa stabilité à l'air ; 2° de tenter la préparation de la dibenzylcyclohexanone F: 103° par un catalyseur cobalt ou nickel, cette dernière étant très pénible à préparer par benzylation de l' α -benzylcyclohexanone à cause de la petitesse du rendement.

Nous n'avons pu atteindre ni l'un ni l'autre de ces objectifs, mais nous avons isolé une $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclohexanone F : 55° .

CHAPITRE I. — *Hydrogénation de la dibenzylidènenecyclohexanone F: 118° .* — L'hydrogénation a d'abord été effectuée en milieu alcoolique ordinaire, soit sous l'influence de nickels pauvres en fer, soit sous l'influence de cobalts.

Les semihydrogénations ont donné des mélanges dont nous n'avons que très péniblement séparé une petite quantité de benzylidènebenzylcyclohexanone identique à celle déjà décrite par MM. CORNUBERT et MAUREL (1) ; de ces mélanges nous

(1) R. CORNUBERT et A. MAUREL, *Bull.*, 1931, t: 49, p. 1517.

avons extrait aussi une certaine quantité de dibenzylidèncyclohexanone et des résines. A l'opposé de ce qui se produit avec la dibenzylidèncyclopentanone, il n'y a pas ainsi possibilité de préparer la benzylidènebenzylcyclohexanone.

Mais tandis que MM. CORNUBERT et BORREL (voir p. 15), lors de leurs hydrogénations de la dibenzylidèncyclohexanone sous l'influence du nickel n'avaient obtenu que la dibenzylcyclohexanone F : 122°, nous avons isolé ainsi deux dibenzylcyclohexanones fondant respectivement à 122° et 55° séparables par leur différence de solubilité dans l'alcool, la première y étant beaucoup moins soluble que la seconde. Des hydrogénations au cobalt et des hydrogénations au platine, soit dans l'éther, soit dans l'acide acétique, ne nous ont donné que la dibenzylcyclohexanone F : 122° à côté de résines.

Nous avons cherché à préparer la dibenzylcyclohexanone F : 55° avec le rendement maximum. A cet effet nous avons d'abord songé à étudier l'évolution du rapport des quantités des cétones F : 55° et 122° en fonction de la diminution d'activité d'un nickel ; simultanément nous avons examiné l'évolution du temps nécessaire et pour la semihydrogénation et pour l'hydrogénation totale, et sommes arrivé aux résultats suivants : d'une hydrogénation à l'autre: 1° le catalyseur travaille de plus en plus lentement ; 2° la quantité de cétone F : 122° formée reste pratiquement constante ; 3° le rapport des temps de semihydrogénation pour le premier et le septième essais est pratiquement égal au rapport des temps d'hydrogénation totale pour ces mêmes essais. Il n'y a donc pratiquement pas de changement dans la facilité relative d'hydrogénation des deux liaisons doubles ; 4° il se forme une certaine quantité de cétone F : 55° et d'huiles (1).

Nous avons encore essayé d'accroître le rendement en cétone F : 55° en hydrogénant au nickel dans des solvants de constante diélectrique plus élevée ou plus faible que celle de l'alcool ; ce dernier ayant une constante diélectrique 26, nous avons opéré dans l'alcool méthylique (const. diélec. 33-35) et

(1) Au chapitre III, § C, nous avons montré que ces huiles sont riches en cétone F : 55° (voir page 97).

dans le benzène (const. diélec. 2-3) ; la quantité de dibenzylcyclohexanone F : 122° formée est restée, dans l'alcool méthylique, identique à celle engendrée au sein de l'alcool éthylique; par contre dans le benzène la quantité de cétone F : 122° a augmenté et celle de la cétone F : 55° a diminué. En élevant la température d'une opération et en hydrogénant dans l'alcool butylique, nous avons retrouvé les proportions notées dans l'alcool éthylique.

CHAPITRE II. — *Etude des $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclohexanones.*

— Il existe donc trois substances F: 55°, 103° et 122° répondant à la composition d'une $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclohexanone. Nous allons examiner ensemble les corps F: 55° et 122° et traiterons ensuite le corps F : 103°.

A. — *Corps F : 55° et 122°.*

Nous les avons examinés au point de vue des oximes, des semicarbazones, des combinaisons tétrahydropyroniques et de leur hydrogénation; mais nous décrirons tout d'abord les passages réciproques entre ces corps.

Avant de résumer tous ces essais nous dirons encore que la forme F : 55° pouvait être soit un isomère véritable, soit une forme cristalline du corps F : 122°, car elle conduit aux mêmes dérivés que ce dernier corps, soit une forme énolique stable. Cette dernière hypothèse s'élimine de suite, car la solution alcoolique de cette substance, traitée par une solution alcoolique de chlorure ferrique, n'a pas donné la moindre coloration (1).

Transpositions. — La cétone F : 55° se transpose immédiatement à froid en la cétone F : 122° par l'éthylate de sodium, par la soude, par l'acide chlorhydrique ; l'acide sulfurique à froid produit lentement le même effet et plus rapidement à chaud, tandis que l'acide acétique à 80° n'exerce aucun effet de cette nature. On passe encore de la cétone F : 55° à la cétone

(1) On pouvait encore penser que ce corps était un produit de transposition : l' $\alpha\alpha'$ — dibenzylcyclohexanone F: 53-54° (R. CORNUBERT et MAUREL, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, t. 49, p. 1514); mais en dehors du fait que l'expérience paraît exclure cette possibilité, le point de fusion à l'épreuve du mélange a montré qu'il n'en était pas ainsi, le mélange a en effet fondu à 42°.

F : 122° par simple influence de la chaleur ; à 80° l'altération est faible, mais à 140° elle est tout à fait nette si le chauffage est un peu prolongé. La simple distillation (Eb. 245°/17 mm.) suffit pour produire partiellement cette transposition.

Inversement la cétone F : 122° se transforme en la cétone F : 55° par l'éthylate de sodium ou encore soit sous l'influence de la soude (l'essai a été fait à chaud), soit sous l'influence de l'acide sulfurique à chaud. Mais la cétone F : 122° ne donne qu'une petite quantité de cétone F : 55°, tandis que la cétone F : 55° fournit en général une grande quantité de cétone F : 122° ; de plus, dans le cas de la soude, nous avons pu établir que le mélange obtenu à partir de l'une ou l'autre substance, répondait à la même composition ; nous nous demandons par suite s'il n'y aurait pas équilibre entre les deux formes en présence de certains réactifs. Ce point est à vérifier sur des quantités importantes de matière. Enfin le fait de reprendre le point de fusion de la cétone F : 122° conduit au point de fusion 118-122° ; il faut se demander si là encore il n'y aurait pas production d'une trace de cétone F : 55°. D'ailleurs la distillation du corps F : 122° engendre une petite quantité de corps F : 55°.

1° Oximes

Les oximes fondant respectivement à 92° et 183° (1) nous ont fait faire de multiples essais. Ces expériences nous ont amené à un certain moment à penser que l'oxime F : 92° relevait de la cétone F : 122° et que l'oxime F : 183° relevait de la cétone F : 55° (2). Ce n'est peut-être là qu'une hypothèse de travail, car nous n'avons pu la démontrer totalement, mais nous allons l'utiliser pour mettre de l'ordre dans notre exposé. Un certain nombre de faits sont en accord avec cette théorie, mais d'autres n'ont pu être mis en complète harmonie avec elle ; c'est là ce-

(1) R. CORNUBERT et Chr. BORREL, *C. R.*, t. 190. p. 643 (1930), note.

(2) Nous avons opéré sur une cétone aussi pure que possible. En effet la cétone F : 55° beaucoup plus soluble dans l'alcool que la cétone F : 122°, cristallise à l'état brut souillée de cétone F : 122° ; l'introduction de l'une des formes dans la solution saturée de l'autre, n'entraîne pas de cristallisation sous la forme de la cétone d'amorçage.

pendant un point très important, car si chaque oxime relève d'une certaine cétone, les deux cétones sont des isomères véritables ; dans le cas contraire, ce sont des formes cristallines en faux équilibre (et les deux oximes relèveraient d'une seule cétone).

L'idée que l'oxime F : 183° pourrait relever de la cétone F : 55° et que l'oxime F : 92° pourrait provenir de la cétone F : 122° a été suggérée par les résultats suivants: 1° l'hydrolyse de l'oxime F : 92° par l'acide sulfurique à 10 % au reflux ne donne que la cétone F : 122° ; 2° l'oximation de la cétone F : 55° ne fournit que l'oxime F : 183° ; 3° l'oximation de la cétone F : 122° donne presque toujours l'oxime F : 92°.

Divers faits ne sont pas en opposition avec cette conception :

1° *L'action de l'acide acétique.* — On observe en préparant l'oxime de la cétone F : 122° en présence d'acétate de sodium et de chlorhydrate d'hydroxylamine, donc d'acide acétique, qu'on ne fait que l'oxime F : 92° si l'on chauffe pendant 1 heure et qu'on prépare d'autant plus d'oxime F : 183° que le chauffage a été plus prolongé ; ceci provient d'une action isomérisante de l'acide acétique, car ce dernier isomérisé lentement l'oxime F : 92° en l'oxime F : 183°, mais n'a pas d'action transpositrice sur les cétones.

2° *L'hydrolyse de l'oxime F : 183°*, en tube scellé, par l'acide sulfurique à 15 %, à 150-160° pendant 24 heures (1), donne 46 % de cétone F : 122° et 54 % de cétone F : 55°. Ceci pourrait s'interpréter de la façon suivante : l'oxime F : 183° ne donnerait que la cétone F : 55° qui se transposerait ensuite partiellement en la cétone F : 122° soit par l'acide sulfurique, soit par la chaleur ; s'il en est ainsi l'hydrolyse en deux heures doit donner une plus grande quantité de cétone F : 55°. Nous avons effectivement trouvé 25 % de cétone F : 122° à côté de 75 % de cétone F : 55° en opérant dans ces conditions.

Mais les faits suivants cadrent mal avec notre hypothèse.

Lorsqu'on oxime la cétone F : 122° par un grand excès de

(1) L'opération est très pénible à la pression atmosphérique avec l'acide sulfurique à 10 % et donne surtout la cétone F : 122° à côté d'une petite quantité de la cétone F : 55°.

chlorhydrate d'hydroxylamine et l'excès correspondant de soude, on trouve en effet, suivant les essais, soit l'oxime F : 183° avec un excellent rendement à côté d'un peu d'oxime F : 92°, soit cette oxime F : 183° avec un rendement quelconque à côté de résines qui paraissent riches en l'oxime F : 92°. Nous nous sommes alors demandé si l'oxime F : 183° ne proviendrait pas de l'oxime F : 92° tout d'abord formée et ensuite transposée par la soude ; or il n'en est rien. Nous avons alors pensé que la cétone F : 122° se transposerait peut-être en la cétone F : 55° sous l'influence de la soude ; il en est bien ainsi pour une petite quantité et, comme nous venons de l'indiquer, il semble que ceci conduise à un équilibre entre cétones. Chaque cétone formerait ensuite son oxime et comme on observe que la cétone F : 55° réagit plus vite que la cétone F : 122°, la cétone F : 55° disparaîtrait plus vite en oxime et une partie de la cétone F : 122° repasserait à l'état de cétone F : 55° qui s'oximerait et la quantité d'oxime F : 183° pourrait être ainsi nettement plus grande que celle de l'oxime F : 92° ; mais ce n'est pas toujours ce qu'on observe.

2° Semicarbazones

La cétone F : 55° et la cétone F : 122° nous ont donné, et ceci quelle que soit la méthode, la semicarbazone F : 198° déjà décrite par MM. CORNUBERT et BORREL ; nous n'avons pu mettre en évidence l'existence d'un isomère. Ici encore on note que la cétone F : 55° réagit nettement plus vite que la cétone F : 122°. De plus l'hydrolyse de cette semicarbazone par l'acide sulfurique à 10 % au reflux, a donné une petite quantité de cétone F : 122° et une grande quantité de cétone F : 55° ; avec notre précédente hypothèse il faudrait admettre que la semicarbazone F : 198° relève de la cétone F : 55° qui se transposerait lentement en cétone F : 122° après l'hydrolyse.

3° Combinaisons tétrahydropyroniques

MM. CORNUBERT et Chr. BORREL cherchant à combiner la cétone F : 122° à l'aldéhyde benzoïque soit dans l'éther, soit dans le benzène, n'ont pas obtenu de combinaison tétrahydro-

pyronique ; en employant comme solvant un excès de benzaldéhyde nous avons isolé cette combinaison fondant à 177-178° avec un rendement de 65 %.

En voulant répéter cette opération avec la cétone F : 55°, nous avons observé que l'acide chlorhydrique provoque immédiatement une abondante précipitation de cétone F : 122°. En laissant l'expérience se poursuivre, nous avons isolé la même combinaison tétrahydropyronique F : 177-178° à côté d'une petite quantité d'une substance F : 195-196° non analysée par manque de matière. Sa faible solubilité dans l'alcool nous fait penser qu'il s'agit d'une combinaison tétrahydropyronique.

4° Réduction en alcool secondaire

De la cétone F : 122° nous avons cherché à avoir deux alcools secondaires. L'un d'eux fondant à 123° a été très facilement isolé par réduction à l'alcool et au sodium ; mais l'obtention de l'isomère en milieu acide par hydrogénation au platine en milieu acétique, a complètement échoué, les liaisons doubles des noyaux benzéniques s'hydrogénant avant le carbonyle.

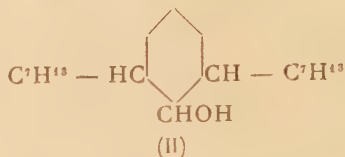
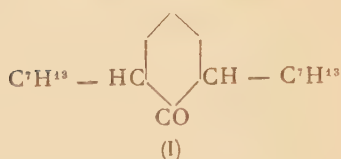
Nous avons cherché à répéter cette opération avec la cétone F : 55°, mais dès l'introduction d'une petite quantité de sodium dans la solution alcoolique, la cétone F : 122° a précipité.

5° Hydrogénation catalytique en milieu neutre

Les cétones F : 55° et F : 122° se transformant très facilement l'une dans l'autre et conduisant à des dérivés identiques, il ne nous restait plus, pour tenter de déterminer la nature exacte de ces cétones, qu'à essayer une hydrogénation catalytique des liaisons doubles des groupes benzyle en milieu neutre, c'est-à-dire dans des conditions aussi douces que possible tant au point de vue température qu'au point de vue condition de milieu. Nous avons hydrogéné au noir de platine par la méthode de M. VAVON en opérant dans l'éther.

Cétone F : 122°. — La fixation au platine de 6,5 molécules d'hydrogène, nous a donné un mélange d' $\alpha\alpha'$ -dihexa-

hydrobenzylcyclohexanone F: 79° (I) et d'un alcool F: 72° (II) de phényluréthane F: 149°. Cette cétone F: 79°, par le



sodium et l'alcool absolu, engendre un nouvel alcool secondaire F : 93-94° de phényluréthane F : 137-138° qu'on peut obtenir aussi par hydrogénation au platine. De plus, par un excès de chlorhydrate d'hydroxylamine et la quantité correspondante de soude, elle a donné une oxime F : 94°, tandis que le sel de Crismer a engendré une oxime d'aspect corné.

Cette cétone tout comme l' $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclohexanone F : 122° semble donc conduire à deux oximes et ceci par les mêmes réactifs ; elle fournit deux alcools ; et, comme l'hydrogénation de la dibenzylcyclohexanone F: 122° se fait dans des conditions douces et en milieu neutre, on peut admettre que celle-ci doit donner deux alcools (l'un d'eux ne pouvant être obtenu par catalyse du fait de la faible activité du carbonyle).

Cétone F : 55°. — Une expérience tentée dans le but de fixer une molécule d'hydrogène au sein de l'éther, nous a permis de récupérer 20 % de cette cétone et 10 % de cétone F: 122°; or nous avons pris un échantillon de cétone F: 55° aussi pur que possible. Ainsi, même dans des conditions douces, la cétone F: 55° se transforme en cétone F: 122°.

Contrairement à ce qui a été observé avec la cétone F : 122°, la fixation de 6 molécules d'hydrogène ne nous a donné qu'un produit visqueux se refusant à cristalliser ; la fixation de 6,5 molécules d'hydrogène a engendré un liquide très épais qui a cristallisé lentement en un produit F : 52-55° que nous n'avons pu purifier. Enfin en fixant 7 molécules d'hydrogène, nous avons extrait 4 % de cétone F : 79° isolée à partir de la cétone F : 122°, ce qui correspond à la précédente transposition. Le reste a cristallisé lentement en un produit que nous avons pu amener à fondre à 53-56° ; nous n'avons pas pu y caractériser de cétone. L'analyse a montré que ce corps répon-

dait à la composition d'un alcool. L'isocyanate de phényle en a engendré une phényluréthane F : 102-103°, qui s'est révélée sans rapport avec les précédentes phényluréthanes F : 137-138° et 149°.

B. — Le corps F : 103°.

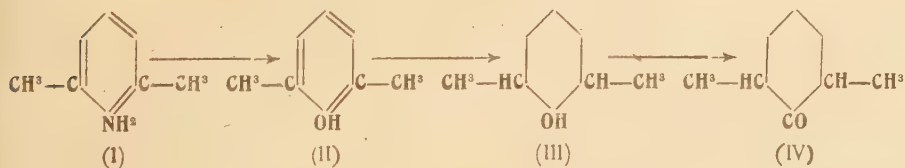
De ce corps nous ne possédions qu'une petite quantité, aussi n'avons nous pu réaliser que deux essais. Nous en avons obtenu une oxime F : 123° et nous avons établi qu'il ne donne pas de combinaison tétrahydropyronique dans les conditions où la cétone F : 122° en engendre une.

TROISIÈME PARTIE

Essais de reproduction de

l' $\alpha\alpha'$ -diméthylcyclohexanone trans de Skita

Dans un mémoire publié il y a dix ans (1), Skita, utilisant la théorie du noyau cyclohexanique plan de BAEYER, a déclaré avoir isolé l' $\alpha\alpha'$ -diméthylcyclohexanone trans. Pour la préparation de ce corps il est parti de la vic-m-xylidine (I) qu'il a transformée en vic-m-xylénol (II); il a ensuite hydrogéné ce corps en $\alpha\alpha'$ -diméthylcyclohexanol (III) sous l'influence du platine colloïdal et a oxydé cet alcool en l' $\alpha\alpha'$ -diméthylcyclohexanone cherchée (IV).



Il a déclaré que cette cétone était une forme trans, 1° parce que sa réduction soit en milieu alcalin par le sodium et l'alcool, soit en milieu acide par le platine en milieu acétique, a donné le même alcool; 2° parce que la transformation de son

(1) SKITA, *Ber.*, t. 56, p. 2237, 1923.

oxime F : 86° en l'amine correspondante n'a donné qu'une amine, soit qu'on opère en milieu alcalin par le sodium et l'alcool, soit qu'on opère en milieu acide sous l'influence du platine au sein de l'acide acétique.

Nous avons naturellement reproduit le mode opératoire de cet auteur; toutefois notre hydrogénation au platine a été effectuée sous l'influence d'un noir de platine préparé par la méthode de M. VAVON. Le diméthylcyclohexanol ainsi obtenu a conduit à la phényluréthane F : 158° indiquée par SKITA comme étant celle de son alcool; il y a donc identité entre son alcool et le nôtre, mais le nôtre a cristallisé et a fondu à $40^{\circ}5$.

L'oxydation en diméthylcyclohexanone a été réalisée comme dans le mode opératoire de SKITA, sous l'influence du mélange chromique. À l'opposé de ce qu'indique SKITA, et conformément à ce qu'a déjà observé M. CORNUBERT avec une $\alpha\alpha'$ -diméthylcyclohexanone qu'il considérait comme cis parce que donnant deux oximes F : 65° et 119° , deux semicarbazones F : 180° et F : 197° , et trois combinaisons tétrahydropyroniques F : 175° , F : 206° , F : 216° (1), cette cétone ne s'est pas combinée au bisulfite de sodium. De plus en cherchant à convertir cette cétone en oxime par le sulfate d'hydroxylamine en présence de marbre nous avons obtenu l'oxime F : 119° , mais un nouvel essai identique nous a donné une oxime fondant à l'état brut à 74° ; de même en traitant la cétone en milieu méthyllique par le chlorhydrate d'hydroxylamine et la soude en excès comme l'a fait M. CORNUBERT, nous avons obtenu l'oxime F : 119° . Par contre l'autre oxime de point de fusion brut 74° a été obtenue encore par la chlorhydrate d'hydroxylamine et le carbonate de sodium ou le carbonate de calcium (2). Les oximes fondant à l'état brut à 74° ont été purifiées et le point de fusion a pu être remonté, non sans peine, à $79-80^{\circ}$; il semble donc que nous possédions l'oxime F : 86° de SKITA (3); malheureusement nous n'en avons pas pu faire une épreuve de mélange avec l'oxime de SKITA. Pour tenter une identification, nous

(1) Voir note 5, page 15.

(2) SKITA ne dit pas comment il a isolé son oxime.

(3) Nous rappellerons que M. CORNUBERT a obtenu des mélanges en proportions variables des oximes F : 65° (oxime F : 86° impure) et 118° en changeant la méthode d'oximation (C. R., 1928, t. 186, p. 585).

avons transformé cette oxime en amine par le sodium et l'alcool absolu conformément au mode opératoire de SKITA et de cette dernière, nous avons, comme SKITA, préparé les dérivés acétylé et benzoylé ; le premier fond à 198-199° au lieu de 198° et le deuxième à 195-196° au lieu de 197°. Il semble donc bien que notre oxime F : 79° soit identique à l'oxime F : 86° de SKITA.

Enfin nous avons repris l'oxime F : 65° de M. CORNUBERT et avons pu l'amener à fondre aussi à 79°, même à l'épreuve du mélange avec la précédente oxime. Il semble donc qu'il n'existe que deux oximes d' $\alpha\alpha'$ -diméthylcyclohexanone fondant respectivement à 86° et 119°.

De même en convertissant cette cétone en semicarbazone sous l'influence du chlorhydrate de semicarbazide et du carbonate de sodium nous avons obtenu une semicarbazone F : 190° dans un premier essai, et F : 193° dans un deuxième essai, la deuxième étant différente de la première.

Enfin cette $\alpha\alpha'$ -diméthylcyclohexanone nous a fourni deux combinaisons tétrahydropyroniques F: 173-174° et 213-214° identiques à celles isolées par M. CORNUBERT par ce mode opératoire.

Cette $\alpha\alpha'$ -diméthylcyclohexanone ne donne donc pas de combinaison bisulfite, engendre deux oximes et deux semicarbazones et a donné deux des trois combinaisons tétrahydropyroniques connues (la troisième ne s'obtient qu'exceptionnellement ainsi) ; elle se comporte donc à tous points de vue comme l' $\alpha\alpha'$ -diméthylcyclohexanone étudiée par M. CORNUBERT et préparée à partir de l' α -méthylcyclohexanone par la méthode de KOTZ à l'oxalate d'éthyle. Si donc on fait appel à la théorie du noyau plan on arrive à cette conclusion que cette cétone est un isomère trans avec les arguments de SKITA et à un isomère cis d'après nos résultats expérimentaux. Il faut noter que le carbure qui se forme simultanément lors de l'hydrogénation au platine serait un isomère trans d'après sa densité (on ne peut utiliser l'indice de réfraction, ces constantes étant trop voisines pour les deux isomères). SKITA (1) a fixé la configuration des $\alpha\alpha'$ -diméthylcyclohexanes en faisant appel à la règle

(1) SKITA et SCHNECK, *Ber.* (1922), t. 55, p. 144, 1922.

d'AUWERS (1) ; l'isomère cis a le point d'ébullition le plus élevé, la plus forte densité, le plus fort indice de réfraction, la plus grande réfraction moléculaire.

L' $\alpha\alpha'$ -diméthylcyclohexanone de SKITA ne semble donc pas être nécessairement un isomère trans, et l'on ne connaîtrait ainsi qu'une $\alpha\alpha'$ -diméthylcyclohexanone; toutefois le développement de nos connaissances sur les $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclohexanones fera peut-être envisager sous un jour tout à fait différent la chimie des $\alpha\alpha'$ -diméthylcyclohexanones.

Ce travail inspiré par M. le Professeur CORNUBERT, a été entièrement effectué sous sa bienveillante direction. Jamais il ne s'est lassé de nous prodiguer ses conseils et de nous témoigner une sollicitude toute paternelle.

Nous prions notre Cher Maître de bien vouloir trouver ici l'expression de notre vive gratitude et l'assurance de notre respectueux dévouement.

Nous prions également M. le Professeur VAVON d'agréer nos vifs remerciements pour nous avoir initié, par l'intermédiaire de notre bon camarade Barbier, à la préparation des catalyseurs au noir de platine.

Nous tenons à exprimer à M. le Professeur TRAVERS, Directeur de l'Institut Chimique de Nancy, notre reconnaissance pour la bienveillance qu'il nous a témoignée et pour les facilités qu'il nous a accordées.

Que la Société des Produits chimiques et Matières colorantes de Mulhouse veuille bien trouver ici nos remerciements pour l'amabilité avec laquelle elle a mis à notre disposition la vic-m-xylidine dont nous avons eu besoin dans le présent travail.

(1) AUWERS, *Lieb. Ann.*, t. 420, p. 92, 1920.

PREMIERE PARTIE

ESSAIS EN VUE DE L'ÉTUDE DES $\alpha\alpha'$ -DIBENZYL CYCLOPENTANONES CIS ET TRANS

Nous rappellerons que nous avons essayé d'atteindre ces corps de différentes manières:

1° Par hydrogénation des dibenzylidèncyclopentanones F : 190° et 131° par des nickels formiques (Ch. I).

2° Par hydrogénation catalytique de la dibenzylidèncyclopentanone F : 190° dans des conditions variées (Ch. II).

3° Par hydrogénation chimique (Ch. III).

4° Par transposition de la dibenzylcyclopentanone F : 39° ainsi obtenue (Ch. IV).

5° Par benzylation de l' α -benzylcyclopentanone (Ch. V).

Dans un sixième chapitre nous étudierons les benzylidènebenzylcyclopentanones et, dans un septième, les dibenzylcyclopentanones préparées par ces diverses méthodes.

CHAPITRE PREMIER

PREPARATION DES $\alpha \alpha'$ — DIBENZYL CYCLOPENTANONES PAR HYDROGENATION DES DIBENZYLIDENECYCLO- PENTANONES ET ETUDE DE CES DERNIERES.

Comme nous l'avons indiqué dans l'introduction, nous avons cherché à obtenir la dibenzylidèncyclopentanone F : 131° autrement que par distillation de l'isomère F : 190°, mais nous avons dû finalement revenir à la méthode par laquelle Monsieur CORNUBERT a découvert cet isomère.

§ I. — Essais d'obtention de la dibenzylidèncyclopentanone F : 131° par condensation de la cyclopentanone et de l'aldéhyde benzoïque.

De nombreux agents de condensation ont été utilisés. Nous décrirons d'abord nos essais de condensation puis l'obtention des produits purs.

A. — Description des divers essais

Notre mode opératoire général a été le suivant : au mélange de cétone (1 mol.) et d'aldéhyde (2 mol.), on ajoute une solution hydroalcoolique d'agent de condensation (généralement à 50 % d'alcool). On abandonne pendant un temps variable, précipite par l'eau, essore, lave à neutralité au tournesol, sèche et pèse. On dissout dans l'alcool bouillant ; la dibenzylidèncyclopentanone F : 190° se dépose par refroidissement ; par concentration de la solution alcoolique, des fractions de point de fusion inférieur se déposent, le point de fusion étant d'autant

plus faible que la concentration est plus accentuée. Les produits isolés présentant un point de fusion fixe seront décrits au chapitre B.

a) *Acide chlorhydrique*. — 1° 2 gr. de cyclopentanone, 6 gr. de benzaldéhyde, 50 cc. d'alcool, 30 cc. d'eau et 20 cc. d'HCl concentré du commerce ont été mis en réaction. Au bout de quelques minutes le mélange s'est légèrement teinté en jaune. Au bout de 3 jours de contact, de fines aiguilles F: 192° de dibenzylidèncyclopentanone ont cristallisé; il en a été obtenu 1 gr. 5 à côté d'une huile rouge.

2° Dans cet essai nous avons pris 45 cmc. d'eau et 5 cmc. d'HCl concentré et abandonné pendant un mois; pendant ce temps il s'était fait des paillettes brillantes jaunes. Par précipitation par l'eau et cristallisation dans l'alcool il a été obtenu 0 gr. 6 de dibenzylidénique F : 190°. La réaction n'a donné que très peu de résines.

b) *Acide acétique*. — Nous avons mélangé 4 gr. de cyclopentanone, 11 gr. de benzaldéhyde et 20 gr. d'acide acétique cristallisable, puis fait bouillir au reflux pendant 12 heures. Par refroidissement a cristallisé une très petite quantité de dibenzylidèncyclopentanone F : 190°. Le liquide provenant de cet essorage remis à bouillir au reflux pendant 36 heures, a fourni un deuxième dépôt du corps F : 190°, en tout 1 gr. 5. En ajoutant de l'eau à la partie liquide essorée, 2 couches se sont séparées. Finalement il a été récupéré 10 gr. d'un mélange de cyclopentanone et d'aldéhyde benzoïque.

c) *Chlorhydrate d'ammoniaque*. — Nous avons pris 4 gr. de cyclopentanone, 11 gr. de benzaldéhyde, 50 cc. d'alcool et 50 cc. de NH_4Cl à 10 %. La durée de contact a été de 6 mois; la solution a jauni, mais rien n'a cristallisé. WALLACH (1) a cependant déclaré s'être servi de cet agent de condensation et avoir obtenu un dialdol fondant à 161°-162°, mais il ne donne aucun détail sur ses conditions opératoires.

d) *Cyanure de potassium*. — Sous l'influence de ce sel nous

(1) WALLACH, *Terpene und Campher*, 2^e édit., p. 393.

avons obtenu les résultats suivants (cétone 4 gr., aldéhyde 11 gr., alcool 50 cc.). Dans l'essai I la précipitation a été immédiate, dans l'essai II elle a été observée au bout de deux minutes.

ESSAI	SOLUTION KCN	DURÉE	PROD. BRUT.	FRACTIONS		
I	50 cc. à 10 %	2 heures	13 gr.	190° 8 gr. 5		158-172° 0 gr. 3
II	50 cc. à 1 %	4 heures	13 gr.	190° 3 gr.	144-146° 4 gr. 8	
III	50 cc. à 0,05 %	Le contact a duré 4 mois, le mélange est resté clair, mais il y a eu séparation progressive de 2 couches.				

Comme dans d'autres condensations nous avons trouvé du corps F: 190° et des produits fondant au-dessous de 178°; la quantité de ces derniers augmentant avec la diminution de la concentration en cyanure.

e) *Borax*. — Nous avons utilisé 2 gr. de cyclopentanone, 6 gr. de benzaldéhyde, 30 cc. d'alcool et 25 cc. de borax à 10 %; la durée de contact a été de vingt jours. Après cristallisation nous avons obtenu 3 gr. de dibenzylidèncyclopentanone F: 190°. En apparence la condensation est donc beaucoup moins rapide qu'avec le cyanure de potassium (essai I); en fait, la concentration utile de borax a été beaucoup plus faible, car le mélange des réactifs a provoqué une précipitation partielle du borax employé.

f) *Sulfure de potassium*. — Nous avons pris 2 gr. de cyclopentanone, 6 gr. de benzaldéhyde, 30 cc. d'alcool à 95° et 25 cc. de K²S à 10 %; en une demi-heure la condensation était terminée. Nous avons obtenu 7 gr. de produit brut et, après recristallisation, 6 gr. 1 de dibenzylidèncyclopentanone F: 190° et 0 gr. 4 d'un corps jaune F: 154-158°.

g) *Ammoniaque*. — 4 gr. de cyclopentanone et 11 gr. de

benzaldéhyde ont été additionnés de 50 cc. d'ammoniaque concentrée du commerce et de 60 cc. d'alcool à 95° pour rendre homogène. La réaction a été lente; après une semaine de contact il s'était formé deux couches. Après le traitement habituel nous avons obtenu la dibenzylidèncyclopentanone F: 190°. Dans cette préparation il y a eu formation abondante de résines.

h) *Pipéridine*. — Le tableau suivant résume les résultats obtenus:

Essai n°	Cyclopent.	Ald. benz.	Eau	Alcool	Pipérid.	Durée	Produit brut	Fractions
1	4 gr.	11 gr.	0 cc.	0 cc.	10 gtt.	36 h.	Le mélange s'est teinté en jaune, mais rien n'a cristallisé.	
2	4 gr.	11 gr.	50 cc.	55 cc.	10 gtt.	36 h.	14 gr. F: 143-147°	
3	8 gr.	23 gr.	100 cc.	110 cc.	20 gtt.	48 h.	23 gr. 148-152°	
4	8 gr.	23 gr.	50 cc.	55 cc.	25 gtt.	48 h.	23 gr. 147-155°	
5	4 gr.	11 gr.	50 cc.	55 cc.	3 cc.	48 h.	13 gr. 149-157°	9 gr. 190°

Il faut remarquer qu'il est nécessaire d'être en solution hydroalcoolique pour que l'opération réussisse. Il y a alors formation ou de la dibenzylidèncyclopentanone F: 190° (l'essai 5 seulement), ou du dialdol F: 152°. Il en résulte que pour obtenir un dialdol, il faut prendre une concentration pas trop élevée en pipéridine; à ces concentrations, favorables à la production d'un dialdol, il semble, qu'avec le temps, augmente la quantité de dibenzylidénique F: 190°. De plus, nous avons cru observer que la recristallisation du dialdol dans l'alcool, donnait naissance à une petite quantité de dibenzylidénique. Effectivement le dialdol F: 152° blanc, au reflux dans une solution alcoolique, a fourni des produits jaunes fondant de 130- à 150° et, en remettant au reflux la partie jaune de tête F:

147-150°, a donné 0 gr. 6 de dibenzylidénique F: 190°. La même observation a été faite en chauffant du dialdol dans l'eau; dans ce cas la cétone F: 190° obtenue avait une teinte verte.

La séparation de la dibenzylidénique et du dialdol est très difficile lorsqu'il y a une petite quantité de corps F: 190° à côté d'une grosse quantité de dialdol (dialdol jaune). Pensant que la concentration du corps dissous intervenait, nous avons effectué divers essais et sommes arrivé au résultat suivant: la concentration la plus favorable pour séparer la dibenzylidénique est de 100 cc. d'alcool pour 1 gr. 25 de dialdol jaune.

i) *Triéthylamine*. — 4 gr. de cyclopentanone et 11 gr. de benzaldéhyde ont été additionnés de 8 gouttes de triéthylamine. Aucun précipité ne s'est formé même au bout de 4 heures, la masse liquide s'est seulement teintée en jaune. Nous avons alors ajouté 50 cc. d'eau et 55 cc. d'alcool à 95° (quantité nécessaire pour rendre le mélange homogène). Après un contact de 4 jours nous avons repris par l'eau et isolé 11 gr. d'une substance très légèrement teintée en jaune, fondant à 150-151°. Après plusieurs purifications nous avons trouvé un corps blanc F: 158°, dialdol que nous examinerons plus loin.

Un autre essai identique a été réalisé avec cette seule différence que l'opération a été entièrement conduite en milieu hydroalcoolique; il a fallu 20 jours pour que la condensation parût terminée. Par cristallisation dans l'alcool nous avons obtenu 10 gr. d'un dialdol blanc fondant à 150°. Il y a eu formation d'un peu de corps F: 190°.

j) *Triméthylamine*. — Nous avons effectué deux essais identiques, sauf en ce qui concerne la quantité de base. Le mode opératoire et les quantités des produits employés ont été les mêmes que pour la triéthylamine.

ESSAI N°	TRIMÉTHYL-AMINE	EAU	ALCOOL	DURÉE	PRODUIT BRUT
I	25 gtt.	25 cc,	30 cc.	48 h.	15 gr.
II	5 gtt.	25 cc.	30 cc.	5 j.	10 gr.

La deuxième condensation a été beaucoup plus lente que la première. Dans ces 2 essais nous avons obtenu deux fractions bien différentes, l'une la moins soluble F: 170-175°, l'autre très soluble F: 151°. De la première nous avons retiré un corps blanc fondant à 178° ayant la composition d'un dialdol (v. Ch. B.).

k) *Ethylate de soude*. — 8 gr. de cyclopentanone et 23 gr. d'aldéhyde benzoïque ont été utilisés.

ESSAI N°	Na	ALCOOL	RÉACTION	DURÉE	PRODUIT BRUT	FRACTIONNEMENT	
I	2 gr. 4	80 cc.	inst.	2 h. 30	26 gr.	190° 20 gr. 5	145-155° 3 gr.
II	0 gr. 3	80 cc.	30 sec.	4 h.	26 gr.	190° 22 gr.	
III	0 gr. 03	80 cc.	30 sec.	24 h.	25 gr.	190° 15 gr.	165-167° 5 gr. 1

L'éthylate de soude a une action plus brutale que celle de la soude, on trouve d'ailleurs plus de résines.

l) *Carbonate de soude*. — Nous avons pris 4 gr. de cyclopentanone, 11 gr. de benzaldéhyde, 50 cc. d'alcool et 50 cc. de solution saturée de CO^3Na^2 Solvay. La durée de contact a été d'un mois. Après ce temps le mélange renfermait un précipité blanc légèrement brun englobé dans une huile à peine brunâtre. Le liquide surnageant était brun. Nous avons précipité par l'eau et obtenu un produit blanc, mélange de carbonate de soude et de dialdol F: 158° (1 gr. 5).

Le carbonate de soude a commencé à se déposer après 2 heures de contact.

m) *Hydrate de tétraméthylammonium*. — 4 gr. de cyclopentanone et 11 gr. d'aldéhyde benzoïque ont été additionnés de 25 cc. d'eau et de 25 cc. d'alcool, puis de 8 gouttes d'une

solution aqueuse saturée d'hydrate de tétraméthylammonium. Un louche s'est immédiatement formé qui a donné ensuite naissance à 2 couches. Le produit a été abandonné à lui-même pendant 20 heures, mais la réaction semblait terminée au bout de 2 heures. Nous avons alors repris par l'eau et isolé 13 gr. 5 de produit brut qui ont été divisés en: 1 gr. 5 de dibenzylidène-cyclopentanone F: 190°, 1 gr. 3 F: 161-162°, 0 gr. 5 F: 142-155°. La fraction 161-162° a conduit à 0 gr. 5 d'un corps jaune F: 190°, 0 gr. 5 d'un corps bistre F: 178° (dialdol), 0 gr. 3 d'un corps bistre plus foncé F: 170-172°.

n) *Soude*. — Des différents essais réalisés se dégagent les conclusions suivantes: 1° une faible concentration en soude augmente la proportion des produits de point de fusion inférieur à 170°, généralement compris entre 140 et 170°; 2° un abaissement de température ralentit la condensation et facilite la formation des corps fondant en dessous de 190°; mais de toutes ces fractions, nous n'avons pu obtenir de dibenzylidèncyclopentanone F: 131°. Les douze essais que nous avons effectués pour déterminer les meilleures conditions de travail et de temps nous font considérer que le mieux pour obtenir le corps F: 190° est de prendre 8 gr. de cyclopentanone, 23 gr. d'aldéhyde benzoïque, 4 gr. de soude dissous dans 50 cm³ d'eau et 50 cm³ d'alcool à 95°. Au moment de l'addition des deux solutions (ald. benz.-cyclop. et soude-alcool) il est bon de refroidir momentanément avec de l'eau glacée; on diminue ainsi la quantité de résines formées, la condensation étant exothermique. Le rendement en produit pur est de 75 %.

o) *Potasse*. — Nous n'avons fait qu'un essai en remplaçant la soude à 8 % par de la potasse à 8 %, toutes les autres conditions restant les mêmes que dans l'essai à la soude. À partir de 8 gr. de cyclopentanone nous avons obtenu 25 gr. de produit brut. Par cristallisation dans l'alcool nous avons séparé les deux fractions suivantes: F: 190°: 20 gr.; F: 152-170°: 0 gr. 5.

p) *Méthylate de sodium*;

q) *Propylate de sodium*;

r) *Isobutylate de sodium*;

s) *Amylate de sodium*. — Les essais *p*, *q*, *r* et *s* ont été faits en employant 4 gr. de cyclopentanone, 11 gr. de benzaldéhyde et 0,15 gr. de sodium dissous dans 40 cm³ de l'alcool considéré (1); en quelques secondes une coloration brune s'est développée et en un temps très court (*p*: 3', *q*: 1/2', *r*: 1', *s*: 1/4') tout s'est pris en une masse jaune. Il a toujours été obtenu 15 gr. de produit brut et 11 gr. de corps F: 190°.

t) *Cétylate de sodium*. — La dibenzylidénique F: 131°, se produisant à haute température, nous avons essayé de l'obtenir sous l'influence d'un alcoolate moins actif nécessitant à priori l'intervention d'une augmentation de température. Nous avons attaqué pendant plusieurs jours 0 gr. 1 de sodium par 25 gr. d'alcool cétylique en chauffant au B.M. bouillant. L'attaque est extrêmement lente (cela est probablement dû à la formation d'une pellicule de cétylate à la surface du grain de sodium), en 3 jours nous avons dissous environ 0 gr. 05 de sodium. Nous avons alors chauffé cet agent de condensation à 250° avec 2 gr. de cyclopentanone et 6 gr. de benzaldéhyde pendant 4 heures, en tube scellé. Nous avons séparé la majeure partie de l'alcool cétylique (F: 47°) par liquation fractionnée. Le corps restant dans le tube scellé a été repris par l'alcool. Nous avons eu un premier dépôt pesant 4 gr. et fondant à 192°, puis un produit bistre foncé pesant 0 gr. 8 et fondant à 105-108° (mélange de résines et de 190°). Les dépôts qui venaient ensuite étaient formés d'alcool cétylique.

u) *Cyanure de potassium* (en tube scellé). — L'essai précédent ne nous ayant pas donné satisfaction, nous avons tenté le suivant: 1 gr. de cyclopentanone, 3 gr. de benzaldéhyde, 12 cc. 5 d'alcool, 12 cc. 5 d'eau et 0 gr. 01 de KCN ont été mis en tube scellé et abandonnés pendant une nuit avant chauffage, le lendemain matin on pouvait apercevoir des cristaux de produit de condensation. Le tube scellé avec ses cristaux a cependant été chauffé pendant 5 heures à 250°. Après refroidissement, des aiguilles jaunes de dibenzylidèncyclopentanone F: 191° ont été recueillies à côté de résines.

(1) Dans le cas de l'alcool isobutylique il a fallu une nuit pour que le sodium se dissolve.

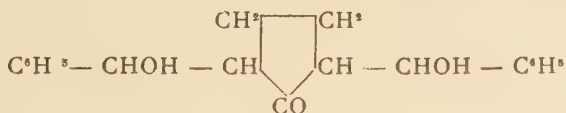
B. — *Isolement des produits purs*

1° *La dibenzylidèncyclopentanone F*: 190°. — Elle a été obtenue dans presque tous les essais. C'est le corps le moins so-



luble. Le meilleur rendement (89 %) a été obtenu avec l'éthylate de sodium à raison de 0 gr. 3 de Na dans 80 cc. d'alcool pour 8 gr. de cétone et 23 gr. d'aldéhyde.

2° *Le dialdol F*: 178°. — Nous l'avons surtout obtenu dans la condensation à la soude à 0,5 % (cétone 8 gr., aldéhyde



23 gr., soude 0 gr. 025, eau 50 cc., alcool 50 cc.) et dans la condensation à la triméthylamine à 25 gouttes (essai I). Les fractions provenant de ces deux préparations, de point de fusion inférieur à 178°, ont été traitées ensemble; le point de fusion s'est fixé à 178°.

Analyse. — Substance: 0,2105; CO²: 0,5941; H²O: 0,1310;
 Trouvé: C% : 76,96; H% : 6,91;
 Calculé pour C¹⁹H²⁰O³: C% : 77,02; H% : 6,75.

Par chauffage dans l'alcool ce corps se transforme partiellement en l'isomère F: 158°.

3° *Le dialdol F*: 158°. — La fraction F: 150-151° provenant de la condensation à la triéthylamine a été traitée à l'alcool. Après plusieurs cristallisations nous avons obtenu un corps blanc, bien cristallisé F: 158°. Il paraît correspondre à celui isolé par Wallach fondant à 161-162°.

Analyse. — Substance: 0,2065; CO²: 0,5801; H²O: 0,1284.
 Trouvé: C% : 76,61; H% : 6,91;
 Calculé pour C¹⁹H²⁰O³: C% : 77,02; H% : 6,75.

Il faut noter que si l'on poursuit la purification du corps F: 158° après stabilisation du point de fusion, ce dernier s'abaisse à 154-155°. Les produits provenant des condensations à la triméthylamine ou à la pipéridine, fondant à 151-152°, sont très difficiles à purifier, car il semble qu'ils contiennent une certaine quantité du corps F: 178°; or, le mélange des substances F: 178° et F: 158° en quantités sensiblement égales fond à 151°, on peut donc penser que le point de fusion 151° des produits bruts de condensation est dû à la présence du corps F: 178°.

§ II. — Essais d'obtention de la dibenzylidénique F: 131° à partir des dialdols

Ayant obtenu des dialdols nous avons pensé qu'en les déshydratant à chaud nous pourrions peut-être obtenir la dibenzylidènecyclopentanone F: 131°.

a) *Déshydratation des dialdols par l'anhydride acétique*

Déshydratation du corps jaune pâle F : 152° venant des condensations à la pipéridine. — Nous avons pris 5 gr. de ce dialdol et 15 cc. d'anhydride acétique, avons fait bouillir au reflux pendant 2 heures, puis précipité par l'eau et fait cristalliser dans l'alcool ; 4 gr. 3 de dibenzylidènecyclopentanone F : 191° ont été isolés, soit un rendement de 98 %. Il y a eu formation d'un peu de résine.

Déshydratation du dialdol blanc F : 178°. — Nous avons procédé de la même façon et avons obtenu des résines et 2 gr. 6 de dibenzylidénique F: 191° à partir de 4 gr. de matière première.

b) *Déshydratation des dialdols par distillation*

Distillation du dialdol blanc F : 158°. — Dans un petit rectificateur nous avons distillé 9 gr. de dialdol F : 158° à la pression ordinaire. La distillation a commencé à 165° et a été terminée à 221°. Une très petite quantité de matière s'est résini-

fiée. Le distillat, de teinte jaune, est resté liquide. Quelques gouttes de ce liquide additionnées d'une solution de soude ont donné le corps fondant à 190° ; le distillat était donc un mélange de cyclopentanone et d'aldéhyde benzoïque. Le reste du distillat a été entraîné à la vapeur d'eau. L'aldéhyde benzoïque et la cyclopentanone ont été entraînées les premières, puis a passé un corps blanc fondant à 68-69°. Dans le ballon de distillation est restée une masse brune qui, après cristallisation dans l'alcool, a donné la dibenzylidénique F : 190°. Les dialdols jaunes ont conduit au même résultat.

Distillation du dialdol blanc F : 178°. — La distillation de ce dialdol (et des dialdols jaunes) a conduit aux mêmes résultats que celle du dialdol F : 158°.

Tous les produits blancs obtenus dans ces différentes opérations ont été mis à recristalliser et ont fondu à 70° ; ce ne peut être que la monobenzylidèncyclopentanone F : 68° (1).

§ III. — Obtention des combinaisons dibenzylidéniques

F : 131° et 141° à partir de l'isomère F : 190°

En distillant la dibenzylidèncyclopentanone jaune F : 190° M. CORNUBERT a obtenu une autre dibenzylidénique microcristalline, de teinte bistre, fondant à 129°. Nous avons refait des essais de distillation en faisant varier : 1° la quantité du corps F : 190° ; 2° la manière de chauffer ; 3° la durée de chauffage préalable ; 4° la forme du rectificateur de distillation ; 5° la vitesse de distillation ; 6° la provenance du corps F : 190° (isomère F : 190° ayant été distillé dans des opérations précédentes ou n'ayant pas été distillé) ; 7° la surchauffe des vapeurs qui distillent ; 8° le refroidissement des vapeurs qui distillent.

Il nous a été impossible d'obtenir des résultats constants. Nous avons remarqué, pour favoriser la formation du corps F : 131°, deux conditions : 1° prendre de la cétone F : 190° provenant d'essais antérieurs ; 2° surchauffer la substance F : 190° pendant 1/4 d'heure avant de la distiller.

(1) VORLANDER et HOBBOHM, *Ber.*, t. 29, p. 1836 (1896).

Le maximum de ce nouvel isomère fondant à 129° obtenu dans une distillation de 10 gr. de cétone F: 190° a été de 3 gr. 5, le minimum a été de 0 gr. 2. La purification nous a donné un corps bistre qui a fondu à 131°.

Traitement des queues de cristallisation du produit F : 131°.
— Toutes ces queues ont été réunies. Le premier dépôt a fondu à 134° et avait une teinte jaune brun clair. Celui-ci a été repris à part et, après plusieurs cristallisations, il a été obtenu 1 gr. 6 de lamelles très brillantes F : 141° à côté de portions de point de fusion compris entre 105° et 115°.

Des liqueurs mères ayant engendré la fraction F: 134°, nous avons isolé d'une part des produits blancs F: 136-137°, 170-190°, 125-126° et 105-115°, d'autre part un corps brunâtre F: 220-230° pesant 1 gr. ainsi que des résines. Aucune de ces fractions n'a pu être amenée à point fixe.

La fraction F: 141°, brillante, a été très difficile à obtenir à point fixe; au cours de ces purifications nous avons pu séparer des aiguilles de dibenzylidénique F: 190°. Ce corps est-il un isomère distinct ? Nous ne pouvons le dire; ce qui est certain, c'est que le mélange des corps F: 131° et F: 140° a fondu à 134°.

Analyse du corps F: 141°

Substance; 0,1531; H²O: 0,0868; CO²: 0,4899;

Trouvé: H%: 6,30; C%: 87,26,

Calculé pour C¹⁸H¹⁶O: H%: 6,16; C%: 87,69.

§ IV. — Identification des Dibenzylidèncyclopentanones

Nous avons préparé d'une part les dérivés tétrabromés, d'autre part les produits d'hydrogénation catalytique.

A) ÉTUDE DES DÉRIVÉS TÉTRABROMÉS.

1° Préparation des tétrabromures.

a) *Tétrabromure de la cétone F: 190°.* — Pour la préparation de ce tétrabromo-dérivé nous avons suivi la méthode dé-

crite par VORLANDER et HOBÖHM (1) (action du brome en milieu chloroformique) et avons obtenu des cristaux incolores qui, après purification, ont fondu à 176° en se décomposant (point de fusion pris par immersion dans un bain d'acide sulfurique à 150°).

b) *Tétrabromure de la cétone F*: 131°. — Nous avons pris 1 gr. de cétone F: 131° qui a été dissous dans 8 cc. de CHCl_3 et additionné de 1 gr. 25 de Br dissous dans 4 cc. de ce solvant; après un abandon de 2 heures, rien n'a cristallisé. Par concentration sous vide rien ne s'est déposé, mais par addition de CHCl_3 au résidu, une masse pâteuse s'est formée. En chauffant en présence d'un peu d'alcool la masse s'est dissoute; à froid a cristallisé une petite quantité d'un corps blanc qui, après purification, a jauni à 165°, suinté à 180° et a fondu à 184° (immersion à 150°) et dont le mélange avec le précédent dérivé tétrabromé F: 176° a fondu à 178°. Il s'agit donc du même corps.

Après séparation de cette substance il est resté une portion se solidifiant en restant quelque temps à l'air. Après maintes cristallisations nous sommes arrivé à avoir un corps amorphe, légèrement bistre, fondant à 80-85°. Sa décomposition totale s'est produite à 172°.

Analyse. — Matière: 0,0947.

$$\text{NO}^3\text{Ag} \frac{\text{N}}{10} : 14 \text{ cc. } 90; \quad \text{NH}^4\text{SCN} \frac{\text{N}}{10} : 8 \text{ cc. } 45.$$

$$\text{Br.}\% : \text{Trouvé} = 54,43; \quad \text{Calculé} = 55,15.$$

L'analyse n'a pu être répétée par pénurie de matière.

Remarque. — L'attaque des tétrabromures des cétones F: 190° et F: 131° par le mélange sulfo-chromique se fait assez difficilement; elle a lieu vers 120°, mais pour être sûr de la décomposition totale il faut élever la température jusqu'à 170° en chauffant le ballon à feu nu pendant quelques instants.

(1) VORLANDER et HOBÖHM, *Ber.*, t. 29, p. 1836 (1896).

B) HYDROGÉNATION DES DIBENZYLIDÉNIQUES
PAR DES NICKELS FORMIQUES

a) *Hydrogénation de la dibenzylidèncyclopentanone F* : 190°. — L'hydrogénation du corps F : 190° à la température de 70°, en milieu alcoolique, est très aisée. Nous avons utilisé un formiate préparé par nous. La concentration du solvant fournit tout d'abord des cristaux fondant entre 51° et 53°, puis des corps fondant entre 35° et 40°. Dans les queues nous avons trouvé un mélange d'huile et de cristaux mal formés dont la séparation a été impossible par suite de la grande solubilité de ces corps et de la petitesse de leur quantité. La purification de la fraction 51-53° a conduit à une dibenzylcyclopentanone très bien cristallisée en prismes très allongés, fondant à 58-59°; celle de la fraction 35-40° a donné un corps F : 39-40° cristallisant en paillettes. Dans la purification de ces produits il ne faut faire que des cristallisations lentes sans quoi tout se prend en masse sans altération du point de fusion (1).

Les dibenzylcyclopentanones, surtout celle fondant à 39-40°, sont très solubles dans l'alcool, le chloroforme, le benzène; elles sont moins solubles dans l'éther de pétrole Eb: 60-80°.

b) *Hydrogénation de la dibenzylidèncyclopentanone F* : 131°. — Nous avons hydrogéné 3 gr. de cette substance à 69° dans 100 cc. d'alcool au moyen d'un nickel que nous avons préparé. L'appareil d'hydrogénation a été soigneusement nettoyé afin de ne laisser aucune trace de corps provenant de la cétone F: 190°. La quantité voulue d'hydrogène a été fixée en 50 minutes. Afin d'éviter toute transposition éventuelle nous avons chassé l'alcool sous vide à 30°. Après trois jours d'abandon de la solution ainsi concentrée, il s'est déposé des cristaux fondant à 51-52°; puis a cristallisé un corps F: 37°. La solution restante a été abandonnée à l'air. Au bout de quelques jours est apparu un liquide huileux qui, après 24 heures d'abandon dans le vide sulfurique, s'est pris en masse. Ce corps a fondu à 27°;

(1) Il faut noter qu'une solution alcoolique en surcristallisation, amorcée avec un cristal de la cétone F: 58°, a donné un dépôt abondant de dibenzylcyclopentanone F: 35-38°.

le mélange avec la cétone F: 52° a suinté à 22°, fondu à 23°, pour être clair à 33°.

La purification des fractions 51-52° et 37° a conduit à des portions F: 57° et 38°.

L'épreuve du mélange avec les corps provenant de l'hydrogénation précédente a montré qu'il s'agit des mêmes substances.

c) *Hydrogénation de la dibenzylidènenecyclopentanone* F: 140°. — 0 gr. 5 de ce corps dissous dans 100 cc. d'alcool ont été hydrogénés par le Ni provenant de la calcination de 3 gr. de formiate. La fixation d'hydrogène a été pénible (2 bulles toutes les 3 minutes). Après évaporation complète de l'alcool il est resté une huile qui, peu à peu, a cristallisé partiellement. Par reprise à l'alcool nous avons isolé: 1° une corps blanc argenté, peu soluble F: 205-235°, qui n'a pu être purifié, mais qui s'est révélé identique à une autre substance F: 238° dont il sera parlé plus loin; 2° un corps qui a fondu à 129-130°, même à l'épreuve du mélange avec la benzylidènebenzylcyclopentanone F: 129° que nous retrouverons dans les chapitres II et VI. Dans les queues de cristallisation est restée une huile légèrement jaune qui a été condensée avec l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique; cette huile pesait 0 gr. 3. Nous en avons obtenu une tétrahydropyronique fondant à 203° qui, mélangée avec celle issue de la dibenzylcyclopentanone F: 58°, a fondu aussi à 203°. L'hydrogénation conduit donc au même corps ou à des dérivés intermédiaires qu'on peut aussi isoler à partir des dibenzylidéniques F: 131° et 190° comme nous le verrons dans le chapitre II.



CHAPITRE II

ESSAIS DE PREPARATION DES DIBENZYL CYCLOPENTANONES PAR HYDROGENATION CATALYTIQUE DE LA DIBENZYLIDENECYCLOPENTANONE F:190°.

Cette hydrogénation a été tentée sous l'influence de divers catalyseurs dans l'espoir qu'ils ne conduiraient pas tous à la même dibenzylcyclopentanone. Nous avons utilisé successivement:

- 1° Nickels riches en fer;
- 2° Nickels contenant un peu de fer;
- 3° Cobalts;
- 4° Fers.

Nos tout premiers essais nous ayant immédiatement fait reconnaître l'existence de la benzylidènebenzylcyclopentanone parmi les produits d'hydrogénation, nous avons simultanément examiné le problème de l'hydrogénation partielle d'un corps diéthylénique; nous avons essayé de réaliser les expériences suivantes:

- a) Hydrogénation à 50 %;
- b) Hydrogénation totale;
- c) Epuisement du catalyseur.

§ I. — Hydrogénation par des nickels riches en fer

Ces nickels ont été obtenus de la façon suivante:

Du nickel commercial (45 gr.) est attaqué par l'acide nitrique $\frac{2}{1}$; on évapore à sec à deux reprises et reprend par l'eau: on sépare par filtration un précipité d'hydrate de fer. La solution obtenue est diluée à un litre; 50 cc. de la solution de nickel ont été dilués à 300 cc. et traités par 20 cc. de solution de carbonate de soude à 10 %; il se fait un précipité de carbonate qui, après dessiccation, a une teinte vert jaune. La so-

lution a conservé une teinte verte; une nouvelle précipitation au carbonate de soude (20 cc. de solution à 10 %) donne un précipité vert.

L'hydrocarbonate vert jaune est riche en fer; nous l'avons transformé en un formiate vert jaune, tandis que le deuxième précipité de carbonate a fourni un formiate vert bleu (1). Le formiate vert jaune a été utilisé pour les catalyses décrites dans ce paragraphe; les formiates vert bleu dans celles mentionnées dans le § 2. Nous allons résumer rapidement les résultats obtenus.

Une hydrogénation totale est possible et conduit à la dibenzylcyclopentanone F: 39° (le métal de 3 gr. de formiate a fixé 1300 cc. d'hydrogène, en 3 heures, sur 7 gr. de matière). Un catalyseur ayant provoqué une hydrogénation totale peut encore être utilisé, mais son activité diminue rapidement d'une opération à l'autre. Ainsi 7 gr. de combinaison dibenzylidénique ont été hydrogénés en 10 heures par le métal de 1 gr. 3 de formiate; la solution a alors été décantée et la solution de 7 gr. de dibenzylidèncyclopentanone a été introduite; 400 cm³ d'hydrogène ont été fixés en 15 heures; du produit d'hydrogénation nous avons extrait 3 gr. d'un corps jaune pâle F: 124° et une petite quantité d'un corps blanc F: 210°; après une nouvelle décantation et une nouvelle addition d'une solution alcoolique de 7 gr. de dibenzylidèncyclopentanone, il a été fixé 50 cm³ d'hydrogène en 3 jours (à côté d'une quantité naturellement considérable de combinaison dibenzylidénique nous avons extrait ici 0 gr. 3 d'un corps jaune pâle F: 120°).

L'ensemble de ces expériences a été répété et a conduit aux mêmes observations.

Un nickel riche en fer peut donc provoquer une hydrogénation totale. Il convient d'ajouter que nous avons eu entre les mains des nickels riches en fer qui hydrogénaient aussi rapidement que des nickels pauvres en fer.

(1) Les formiates ont été obtenus suivant le mode opératoire indiqué par MM. CORNUBERT et BORREL (*Bull. Soc. Chim.*, 1930, t. 47, p. 321), mais en portant la quantité d'acide formique aux 5/3 de celle indiquée par ces auteurs, on a ainsi un produit très pulvérulent.

§ II. — Hydrogénation par des nickels contenant un peu de fer

a) *Hydrogénation à 50 %*. — 10 gr. de combinaison dibenzylidénique ont été hydrogénés en solution alcoolique dans les conditions ordinaires par le nickel de 5 gr. de formiate commercial, à 70°, dans 150 cm³ d'alcool. Un litre d'hydrogène, soit 50 % de la quantité théorique, a été fixé en 40 minutes. Du produit d'hydrogénation nous avons isolé 1 gr. 5 de combinaison dibenzylidénique inaltérée, 6 gr. d'un mélange F: 118° (de dibenzylidénique F: 190° et de benzylidènebenzylcyclopentanone riche en ce dernier corps), 0 gr. 2 de dibenzylcyclopentanone F: 38° et 0 gr. 5 de résines.

Une autre hydrogénation semblable a donné 4 gr. 5 de benzylidènebenzylcyclopentanone F: 127-128°.

b) *Hydrogénation totale*. — Des hydrogénations de cette nature ont été décrites à la fin du premier chapitre, première partie (§ IV, B, a).

c) *Epuisement du catalyseur*. — Nous avons réalisé toute une série d'hydrogénations de dibenzylidèncyclopentanone par fraction de 10 gr. avec un nickel, espérant qu'en changeant d'activité, le catalyseur donnerait peut-être des orientations d'hydrogénation différentes. Il n'en a rien été; le tableau suivant indique la diminution d'activité d'une hydrogénation à l'autre; à la cinquième hydrogénation, le catalyseur a perdu toute activité au stade intermédiaire de la benzylidènebenzylcyclopentanone.

HYDROGÉNATION N°	HYDROGÈNE FIXÉ	
	en 2 heures	en 6 heures
1	1770 cmc.	1800 cmc.
2	1500 »	1780 »
3	1360 »	1740 »
4	1150 »	1680 »
5	200 »	1170 »

De ce produit d'hydrogénation totale, nous n'avons extrait que la dibenzylcyclopentanone F: 38°; du dernier essai d'hy-

drogénation incomplète, nous avons obtenu une benzylidène-benzylcyclopentanone F: 129° de teinte blanche, et une autre fraction fondant à 135° contenant probablement une petite quantité de l'isomère F: 240°; enfin nous y avons trouvé une certaine quantité de dibenzylcyclopentanone F: 39°.

§ III. — Hydrogénation par des cobalts formiques.

Pour préparer le formiate de cobalt nous avons fait une solution renfermant 50 gr. de nitrate de cobalt pur du commerce par litre. 50 cm³ de solution ont été dilués à 300 cm³ et tout le cobalt a été précipité par 25 cm³ d'une solution de carbonate de soude à 10 %. La technique employée pour la préparation du formiate de cobalt a été celle utilisée pour le formiate de nickel. Chaque essai nous a fourni 2 gr. 5 de (HCO²)²Co d'un rouge carmin, mais d'apparence moins pulvérulente que le formiate de nickel.

Le formiate de cobalt a été desséché sous vide à 170°, puis décomposé (1). Les hydrogénations au cobalt ont été, comme celles au nickel, exécutées dans l'alcool ordinaire et à la température de 70° environ.

A) HYDROGÉNATION A 50 %

Nous avons tenté plusieurs hydrogénations à 50 % sur 10 gr. de dibenzylidèncyclopentanone F: 190°, soit une fixation d'environ un litre d'hydrogène, en utilisant divers nitrates de cobalt; tous ont hydrogéné plus lentement que le nickel, mais avec des vitesses variables (2).

1° *Nitrate L.* — Trois cobalts ne nous ont tout d'abord pas fait fixer la moindre trace d'hydrogène, les cobalts étant séparés à chaque fois. Au cours d'une troisième tentative nous avons pu atteindre un résultat positif, mais l'emploi de deux catalyseurs, provenant donc chacun de 7 gr. de formiate, a été nécessaire. Un premier, même après deux jours d'agitation, n'a rien pu fixer; un deuxième, sans séparation du premier, a fixé

(1) Il se décompose à 285-290°.

(2) Nous nous proposons de voir si ces différences sont dues à la présence d'impuretés.

50 cm³ d'hydrogène le premier jour, puis 400 cm³ en quatre jours (nous avons pris 10 gr. de dibenzylidènenecyclopentanone). En traitant le produit d'hydrogénation nous avons isolé 3 gr. 3 d'un corps jaune F: 165-170° et 3 gr. d'une substance jaune pâle, brillante, F: 118° ; de plus, l'épuisement du cobalt au benzène a fourni 0 gr. 25 d'un corps blanc F: 230-235°.

2° *Nitrate P pur.* — Deux essais d'hydrogénation n'ont pas fait fixer la moindre trace d'hydrogène, malgré une agitation de quatre jours.

3° *Nitrate ordinaire P.* — 920 cm³ d'hydrogène ont été fixés en 9 heures et demie ; il n'a été obtenu que la benzylidènebenzylcyclopentanone F: 125-138°. Un deuxième essai (et une hydrogénation totale comme il sera indiqué plus loin) a démontré que cet échantillon donne des catalyseurs cobalt d'activité intéressante.

4° *Nitrate M pur.* — Avec le cobalt de 7,5 gr. de formiate nous n'avons tout d'abord rien fixé pendant trois heures, puis 1200 cm³ d'hydrogène ont été absorbés en deux jours, et nous avons isolé 2 gr. de dibenzylcyclopentanone F: 58°, une certaine quantité de benzylidènebenzylcyclopentanone F: 129° et une petite quantité du corps F: 220°.

Ce même catalyseur a servi à une deuxième semihydrogénation, il a fait fixer 900 cm³ d'hydrogène en 15 heures ; nous avons séparé des cristaux légèrement jaunes F: 125° et une petite quantité d'un corps blanc fondant vers 210°.

Dans une troisième semihydrogénation, ce même catalyseur n'a fixé que 400 cm³ d'hydrogène en trois jours ; à côté de dibenzylidénique inaltérée F: 190°, nous avons trouvé la benzylidènebenzylcyclopentanone impure F: 118° très brillante, et l'épuisement du cobalt au benzène a encore donné une petite quantité du corps F: 205-210°.

B) HYDROGÉNATION TOTALE

10 gr. de dibenzylidénique F: 190° ont été dissous dans 150 cm³ d'alcool et hydrogénés par le cobalt de 6 gr. 5 de formiate ordinaire P. La quantité théorique d'hydrogène a été

fixée en 13 heures 30, et la dibenzylcyclopentanone F: 38° a été obtenue à côté d'une petite quantité d'huile.

C) EPUISEMENT DU CATALYSEUR

La fin de la précédente hydrogénation totale ayant été très pénible, nous n'avons pas fait d'essai d'épuisement.

§ IV. — Essais d'hydrogénation par un fer formique.

Préparation du formiate de fer. — 30 gr. de fer pur obtenu par réduction de l'oxyde par l'hydrogène ont été attaqués par une solution diluée d'acide formique; au bout de trois jours, le fer non dissous a été séparé par essorage et la solution formique a été abandonnée pendant une journée, des cristaux gris bleu se sont déposés; broyés finement ils sont devenus blancs et n'ont pas bruni à l'air. La solution résiduaire contenant encore du formiate a été concentrée sous vide en chauffant à 40°. Nous avons obtenu un dépôt gris bleu brunissant à l'air (1). Les toutes dernières eaux résiduaires sont brunes. Cette teinte est peut-être due au formiate ferrique. Le formiate de fer ainsi obtenu a été conservé en tube scellé sans altération de sa teinte, puis pyrogéné comme les autres formiates, après dessiccation dans le vide sulfurique.

Essais d'hydrogénation par le fer. — 10 gr. de dibenzylidénique F: 190° ont été mis à hydrogéner par le fer provenant de la calcination de 8 gr. de formiate. Dans un premier essai nous avons fixé 200 cm³ d'hydrogène en 5 heures, puis rien n'a été fixé. La solution alcoolique était brune; à côté de la dibenzylidénique F: 190° nous avons trouvé une petite quantité d'une substance blanchâtre, amorphe, fondant mal à 185-187°. Dans une deuxième expérience aucune fixation d'hydrogène n'a été observée.

Nous n'avons pas poursuivi dans cette direction.

(1) Nous avons observé que notre formiate, préalablement desséché dans le vide sulfurique, ne s'est pas décomposé à 170°; il convient d'ajouter que nous n'avons pas analysé notre formiate et qu'il s'est décomposé dans notre four à 360° environ.

CHAPITRE III

ESSAIS DE PREPARATION DES DIBENZYLCHYCLOPENTANONES PAR HYDROGENATION CHIMIQUE

Nous avons tenté l'hydrogénation de la dibenzylidénecyclopentanone F: 190° sous l'influence: 1° de l'amalgame de sodium; 2° du zinc et de l'acide acétique; 3° du sodium et de l'alcool.

I. — HYDROGÉNATION PAR L'AMALGAME DE SODIUM

5 gr. de dibenzylidénique F: 190° dissous dans 350 cm³ d'alcool absolu ont été hydrogénés en ajoutant par petites portions 400 gr. d'amalgame de sodium à 2,5 %.

Nous avons précipité par l'eau et essoré; dans les eaux d'essorage nous avons obtenu, par épuisement à l'éther, une huile brunâtre. La partie essorée, pesant 3 gr., a été reprise par l'alcool et nous a surtout donné un corps blanc fondant à point fixe à 58° qui, avec la dibenzylcyclopentanone F: 58°, a fondu à 57-58°. Nous avons aussi trouvé une petite quantité de corps fondant à 39°.

Une deuxième hydrogénation nous a donné uniquement le corps F: 58°.

II. — HYDROGÉNATION PAR LE ZINC ET L'ACIDE ACÉTIQUE

Cette hydrogénation a déjà été tentée par VORLAENDER et K. HOBOM (1) et par MENTZEL (2).

Nous avons fait bouillir pendant 4 heures, au reflux, 5 gr.

(1) VORLAENDER et K. HOBOM, *Ber.*, t. 29, p. 1836 (1896).

(2) MENTZEL, *Ber.*, t. 36, p. 1499 (1903).

de dibenzylidèncyclopentanone F: 190°, 25 gr. de poudre de zinc, 75 cm³ d'acide acétique cristallisable et 25 cm³ d'eau. La solution a alors laissé déposer à froid des cristaux incolores qui ont été redissous à chaud afin de les sortir du ballon. Le zinc a été épuisé à plusieurs reprises par l'acide acétique chaud. La solution initiale et les épuisements ont été précipités séparément par l'eau. Nous avons eu deux précipités bistres fondant respectivement à 100° et 160°.

Essais de purification du produit F: 100°. — La fraction F: 100° constitue un produit amorphe, peu soluble dans l'alcool, mais très soluble dans le chloroforme. Aussi avons-nous essayé de purifier en dissolvant dans le minimum de CHCl³ et en précipitant ensuite par addition d'alcool; la majeure partie des résines reste ainsi dissoute dans le mélange chloroforme-alcool. Nous sommes arrivé de cette façon à avoir des fractions fondant entre 85° et 95°; elles sont bistres et d'aspect amorphe. MENTZEL a trouvé le même résultat. Pour lui il s'agit d'un trimère de la dibenzylcyclopentanone.

Purification du corps F: 160°. — L'emploi de la même technique a fait aboutir à des dépôts fondant entre 145° et 155°, mais de teinte plus claire que les précédents (F: 85-95°).

III. — ESSAIS D'HYDROGÉNATION PAR L'ALCOOL ET LE SODIUM

2 gr. de dibenzylidénique F: 190° ont été dissous dans 250 cm³ d'alcool absolu bouillant, puis nous avons introduit 5 gr. de sodium par petits morceaux. A la fin de l'opération l'alcool était brun. Après précipitation par l'eau, le produit brut, de teinte jaune, a fondu à 100-160°. Plusieurs cristallisations nous ont donné la dibenzylidèncyclopentanone F: 190°, puis de petits dépôts jaunes plus ou moins résineux. Les queues étaient formées par des cristaux enrobés dans une huile également jaune. Cet essai ne nous a pas fait isoler une substance pure. Dans un deuxième essai nous avons retrouvé intégralement la matière première.

CHAPITRE IV

ESSAIS DE TRANSPOSITION DE LA DIBENZYL CYCLOPENTANONE F: 38°

a) *Par l'éthylate de sodium en tube scellé.* — 6 essais ont été faits d'après le mode opératoire suivant; les produits obtenus ont été traités ensemble :

A 2 gr. de matière dissous dans 10 cm³ d'alcool, nous avons ajouté 0 gr. 25 de sodium dissous dans 15 cm³ d'alcool absolu; le tout a été chauffé en tube scellé pendant 9 heures à 155-165°. La solution des produits ainsi obtenue a une odeur caractéristique qui disparaît au cours des cristallisations ultérieures dans l'éther de pétrole 30-60°. Nous avons isolé:

0,5 % d'un corps F: 120-121° identique au dibenzylcyclopentanol F: 127° obtenu par réduction en milieu alcalin (voir chapitre VII).

30 % d'un corps F: 60-61° identique au dibenzylcyclopentanol F: 60° obtenu par réduction en milieu alcalin.

30 % de dibenzylcyclopentanone F: 58°.

0,5 % d'un produit F: 58-60°; avec la cétone F: 58° il fond à 41° et avec le cyclopentanol F: 60° il fond à 49°; c'est donc une substance nouvelle.

25 % d'une huile qui cristallise très lentement dans l'alcool et seulement à forte concentration, les cristaux fondent à 49-50° et n'ont pu être amenés à point fixe par suite de leur grande solubilité; mélangés avec la cétone F: 58°, ils ont fondu à 41°, tandis que le mélange avec le dibenzylcyclopentanol F: 60° a fondu à 55-57°; ils semblent donc être constitués par ce corps.

Cet essai faisait prévoir une transposition de la cétone F: 39° en cétone F: 58° ; nous verrons plus loin (voir p. 68) qu'il en est bien ainsi.

b) *Par l'acide chlorhydrique dissous dans l'acide acétique.* — 12 cm³ d'acide chlorhydrique du commerce, 18 cm³ d'acide acétique cristallisable et 2 gr. de dibenzylcyclopentanone F: 38° ont été chauffés en tube scellé pendant 10 heures à 160°. Après ce temps il s'est séparé dans le tube une couche huileuse, brune, qui, après précipitation dans l'eau et reprise par l'alcool, nous a donné, à côté de résines, des cristaux fondant à 52° qui se sont révélés être la dibenzylcyclopentanone F: 58° par épreuve de mélange.

Cet essai faisait encore prévoir la transposition de la cétone F: 39° en cétone F: 58°.

CHAPITRE V

ESSAI D'OBTENTION

D'UNE $\alpha\alpha'$ -DIBENZYL CYCLOPENTANONE

PAR BENZYLATION DE L' α -BENZYL CYCLOPENTANONE

A) PRÉPARATION DES MATIÈRES PREMIÈRES

Nous avons cherché à benzyler l' α -benzylcyclopentanone. Cette dernière a été préparée à partir de l'éther de DIECKMANN que nous avons obtenu en appliquant les modes opératoires décrits par MM. CORNUBERT et BORREL (1).



Benzylation de l'éther de DIECKMANN. — Nous avons utilisé le procédé de MM. CORNUBERT et BORREL relatif à la méthylation; la réaction de benzylation, qui s'effectue avec un rendement de 90-95 %, est assez exothermique (la température initiale qui était de -15° passe en quelques minutes à $+30^{\circ}$). Les constantes des produits obtenus ont varié d'une opération à l'autre:

1° Eb. $200^{\circ}/16$ mm; $n_D^{18.5} = 1,4878$.

2° Eb. $184^{\circ}/13$ mm.; $n_D^{17.5} = 1,5032$ (en tête du fractionnement est passé un liquide bouillant à $164^{\circ}/13$ mm. et de $n_D^{18} = 1,4726$).

3° Eb. $178^{\circ}/12$ mm.; $n_D^{16} = 1,5098$; $d_4 = 1,0866$;

4° Eb. $182^{\circ}/15$ mm.; $n_D^{17} = 1,5187$;

5° Eb. $184^{\circ}/16$ mm.; $n_D^{16} = 1,5196$.

(1) CORNUBERT et BORREL, *Bull. Soc. Chim.*, t. 47, p. 301 (1930).

L'analyse des produits de faible indice de réfraction a montré qu'ils représentaient le benzyl adipate d'éthyle, tandis que celle des produits d'indice de réfraction élevé a révélé le benzylcyclopentanone carbonate d'éthyle.

Analyse de l'échantillon N° 2.

Matière: 0,1684; CO^2 : 0,4389; H^2O : 0,1177;
Trouvé : C% : 71,08; H% : 7,76;
Calculé pour le benzyl adipate d'éthyle $\text{C}^{17}\text{H}^{24}\text{O}^4$:
C% : 69,86; H% : 8,22.

Analyse de l'échantillon N° 4.

a) Matière: 0,1683; CO^2 : 0,4526; H^2O : 0,1117;
Trouvé: C% : 73,33; H% : 7,37;
b) Matière: 0,1696; CO^2 : 0,4550; H^2O : 0,1124;
Trouvé : C% : 73,16; H% : 7,36;
Calculé pour l'éther de Dieckmann benzylé: $\text{C}^{15}\text{H}^{18}\text{O}^3$:
C% : 73,17; H% : 7,32.

Préparation de l'acide benzyladipique. — Par action d'une solution de 8 gr. 3 de potasse (quantité théorique majorée de 25 %) dans 110 cm³ d'alcool absolu sur 15,5 gr. d'éther de Dieckmann benzylé, au reflux pendant 4 heures, nous avons remarqué un important dépôt dans la solution. En versant dans l'eau tout s'est dissous. Par épuisement à l'éther a été isolée une petite quantité d'une huile brune ayant l'odeur de l'aldéhyde benzoïque. Les eaux traitées à l'éther ont été additionnées d'acide sulfurique à 10 % jusqu'à réaction acide. Une huile épaisse s'est déposée, qui s'est prise en masse assez difficilement. Ce corps, assez soluble dans l'eau bouillante, d'où il cristallise en paillettes brillantes fondant à 118°, est l'acide benzyladipique. Le rendement a été théorique.

Analyse. — Matière: 0,1624; CO^2 : 0,3928; H^2O : 0,1000;
Trouvé : C% : 65,97; H% : 6,84;
Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{18}\text{O}^4$: C% : 66,10; H% : 6,78.

Cyclisation de l'acide benzyladipique (méthode de Blanc). — 25 gr. d'acide benzyladipique pur sont chauffés dans un petit

ballon surmonté d'une colonne avec 50 gr. d'anhydride acétique. Le mélange est chauffé à 155° au bain de paraffine de façon que l'acide acétique formé distille en deux heures. Quand il ne se forme plus d'acide on continue le chauffage pendant le même temps. On chasse sous vide partiel l'excès d'anhydride acétique ; en augmentant le chauffage, distille le produit cherché. La première fraction passe de 180 à 200° sous 35 mm., puis une seconde de 200 à 270°. On obtient ainsi 16 gr. de produit brut qu'on traite par une solution de carbonate de soude à 10 %, puis on épuise à l'éther; après dessiccation, le solvant est évaporé et le résidu est fractionné. À partir de 150 gr. d'acide benzyl-adipique nous avons obtenu 66 gr. d' α -benzylcyclopentanone, soit un rendement de 48 %.

Constantes. — Eb. 151°5 sous 16 m.
 d_4^{20} : 1,0346; n_D^{20} : 1,5312.

R. M. $\left\{ \begin{array}{l} \text{trouvée: 52,0.} \\ \text{théorie: 51,8.} \end{array} \right.$

B) BENZYLATION DE L' α -BENZYLCYCLOPENTANONE

30 gr. d' α -benzylcyclopentanone ont été traités par 7 gr. d'amidure de sodium dans 250 cm³ d'éther anhydre. La réaction a commencé à froid, mais seulement après quelques minutes d'abandon. Le dérivé sodé formé est peu soluble. 33 gr. de bromure de benzyle ont été ensuite ajoutés par petites portions; il n'a réagi qu'à chaud. Après le traitement habituel, le fractionnement sous 20 mm. a donné:

jusqu'à 120°	un peu de bromure de benzyle.
120 - 210°	1 gr.
210 - 235°	15 gr.
235 - 260°	4 gr.
résidu	18 gr.

Nous avons essayé de faire cristalliser la fraction 210-235° qui correspond aux dibenzylcyclopentanones et avons obtenu 3 dépôts huileux qui ont été traités séparément par l'aldéhyde benzoïque chlorhydrique afin d'y déceler soit une $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclopentanone, soit une $\alpha\alpha$ -dibenzylcyclopentanone. Il nous a été impossible d'obtenir un dérivé cristallisé.



CHAPITRE VI

ETUDE DES BENZYLIDENE BENZYL CYCLOPENTANONES (CORPS F: 129° ET 240°)

Au cours des précédentes hydrogénations catalytiques nous avons isolé deux corps F: 129° et 240°; nous allons les examiner dans ce chapitre.

Toutes les fractions jaune pâle fondant entre 118° et 128° ont été réunies et purifiées. Nous sommes arrivé à avoir un corps cristallisant en paillettes brillantes, légèrement teintées en jaune si l'on ne fixe que 1.000 cm³ d'hydrogène par 10 gr. de dibenzylidènegcyclopentanone, mais parfaitement blanc si l'on fixe 1.200 à 1.300 cm³ de ce gaz. Ceci montre que l'hydrogénation de la deuxième double liaison est plus difficile que celle de la première. Le rendement maximum en ce corps a été de 45 %. Cette substance F: 129° se formant au cours d'hydrogénations incomplètes et disparaissant au cours d'hydrogénations totales, ne pouvait être que la benzylidènebenzylcyclopentanone. Effectivement une hydrogénation (4 gr. ont été hydrogénés en 4 heures par un nickel) a fourni des cristaux aciculaires de dibenzylcyclopentanone F: 39°; le nickel épuisé au benzène a donné 0 gr. 15 d'un corps blanc, bien cristallisé, fondant nettement à 240-241°. De plus nous avons préparé synthétiquement la benzylidènebenzylcyclopentanone en prenant 5 gr. de benzylcyclopentanone, 3 gr. 35 (1 mol. 1) d'aldéhyde benzoïque et en condensant par 0 gr. 6 de sodium dissous dans 25 cm³ d'alcool méthylique. Après trois minutes de contact tout s'est pris en masse; nous avons obtenu des paillettes blanches, brillantes, fondant à 129-130°, même à l'épreuve du mélange avec le produit d'hydrogénation incomplète.

Analyse du corps F: 129-130°.

Matière: 0,1677; H²O : 0,1045; CO²: 0,5350;

Trouvé : H% : 6,92; C% : 87,00;

Calculé pour C¹⁹H¹⁸O: H % : 6,87; C% : 87,02.

Corps F: 240°. —Le produit de point de fusion élevé, trouvé

dans les seules hydrogénations incomplètes, et aussi dans l'hydrogénation de la benzylidènebenzylcyclopentanone F : 129-130°, a été purifié par cristallisation dans le benzène, solvant dans lequel il est suffisamment soluble pour une purification. Le point de fusion s'est fixé à 240°, mais dans certains cas nous n'avons pas dépassé 232°. Ce corps a la composition d'une benzylidènebenzylcyclopentanone comme il résulte des analyses suivantes:

1) Matière :	0,1587 ;	H ² O :	0,0975 ;	CO ² :	0,5058 ;
Trouvé :		H % :	6,83 ;	C % :	86,91 ;
2) Matière :	0,1607 ;	H ² O :	0,1010 ;	CO ² :	0,5130 ;
Trouvé :		H % :	6,98 ;	C % :	87,05 ;
Calculé pour C ¹⁸ H ¹⁸ O :		H % :	6,87 ;	C % :	87,02 .

Nous sommes donc là en présence d'une autre benzylidènebenzylcyclopentanone; nous nous sommes demandé si ce corps F: 240° ne serait pas un polymère du corps F: 130°, mais il est si peu soluble dans le benzène et dans l'acide acétique, qu'il nous a été impossible de faire une détermination cryoscopique. Nous n'avons pas davantage pu l'hydrogéner au nickel, en milieu alcoolique, à cause de sa faible solubilité.

Une hydrogénation au platine, à 80° dans l'acide acétique, n'a pas donné de meilleurs résultats. Etant donné cependant que l'hydrogénation totale de la dibenzylidènenecyclopentanone ne laisse généralement plus percevoir de corps F: 240° alors qu'on en trouve dans toutes les semihydrogénations (ce corps est peut-être plus soluble dans les solutions alcooliques de dibenzylcyclopentanone que dans l'alcool même), nous pensons qu'il s'agit du stéréoisomère du corps F: 130° et non d'un polymère.

Obtention du corps F: 240° à partir du corps F: 130°. — Le corps F: 130° abandonné à lui-même, se transforme en plusieurs mois, en un mélange de ce corps et de l'isomère F: 240° qu'on sépare par la différence de solubilité dans l'alcool.

Il nous semble que cette transformation ne paraît plus se produire, ou tout au moins se trouve fortement ralentie, avec des échantillons encore jaunes de benzylidènebenzylcyclopentanone F: 130°, donc contenant encore une petite quantité de dibenzylidènenecyclopentanone.

CHAPITRE VII

ETUDE DES $\alpha\alpha'$ — DIBENZYL CYCLOPENTANONES (CORPS F: 39° ET F: 58°)

Ces deux corps répondent bien à la composition d'une dibenzylcyclopentanone, comme il résulte des analyses suivantes:

a) *Dibenzylcyclopentanone F: 58°.*

Matière: 0,222; CO²: 0,7008; H²O: 0,1437;

Trouvé : C% : 86,08; H% : 7,20;

Calculé pour C¹⁹H²⁰O: C% : 86,36; H% : 7,57.

b) *Dibenzylcyclopentanone F: 39°.*

Matière: 0,1705; CO²: 0,5406; H²O: 0,1170;

Trouvé : C% : 86,46; H% : 7,61;

Calculé pour C¹⁹H²⁰O: C% : 86,36; H% : 7,57.

Nous avons alors essayé de déterminer la configuration de ces deux cétones en préparant alcools secondaires, oximes, semicarbazones et combinaisons tétrahydropyroniques. Une cétone cis (le noyau ne comporte qu'une représentation plane) devait donner deux alcools, deux oximes, deux semicarbazones et trois combinaisons tétrahydropyroniques ; une cétone trans ne devait engendrer qu'un seul corps des trois premières catégories et ne devait pas donner de combinaison tétrahydropyronique. Mais en procédant à certains de ces essais, nous avons constaté que la cétone F: 39° se transpose aisément en la cétone F: 58°, le phénomène inverse étant également possible.

I. — Essais de transposition

Transposition de la dibenzylcyclopentanone F: 39°

1° *Par la soude.* — A 0 gr. 5 de cétone F: 39° dissous dans 5 cm³ d'alcool, on ajoute quelques gouttes d'une solution alcoolique diluée de soude. Après une heure d'abandon, on trouve une légère cristallisation et, après concentration, on isole au total 0 gr. 4 d'un corps fondant à 54-55° qui a fondu à 56° après mélange avec la cétone F: 58°.

2° *Par l'acide chlorhydrique.* — 0 gr. 50 de cétone F: 39° ont été dissous dans 5 cm³ d'alcool; on y a ajouté 4 gouttes d'acide chlorhydrique du commerce et abandonné pendant 2 jours. A ce moment des cristaux s'étaient déposés; ils ont fondu à 53° et à 55-56° par mélange avec la cétone F: 58°.

3° *Par l'éthylate de sodium.* — A 0 gr. 75 de sodium dissous dans 15 cm³ d'alcool absolu ont été ajoutés 0 gr. 75 de cétone F: 39°, le tout a été chauffé au reflux pendant 1/4 d'heure (durée d'une réduction au sodium et à l'alcool). La cétone isolée (0 gr. 45) a fondu à 56-57°, et à 57-58° après mélange avec la cétone F: 58°; dans les queues de cristallisation, on a trouvé 0 gr. 1 d'un corps fondant à 35-36° qui a fondu à 36° après mélange avec la dibenzylcyclopentanone F: 39°.

Transposition de la dibenzylcyclopentanone F: 58°

(par l'éthylate de sodium)

Conformément aux essais de réduction (voir plus loin), 0 gr. 75 de sodium ont été dissous dans 15 cm³ d'alcool absolu; à la solution d'éthylate ainsi obtenue il a été joint 0 gr. 75 de cétone F: 58° et le tout a été chauffé au reflux pendant 1/4 d'heure. Nous avons isolé 0 gr. 50 d'un corps fondant à 55-56° qui s'est révélé identique à la cétone F: 58°, et 0 gr. 15 d'un corps F: 33-35° qui, mélangé à la cétone F: 39°, a fondu à 36-37°. Les points de fusion n'ont pas pu être remontés au

delà de ces températures par suite de la petite quantité et de la grande solubilité de ces corps.

Les deux essais à l'éthylate donnent donc des mélanges des deux cétones dans lesquels domine nettement la cétone F: 58°. Se ferait-il un équilibre ?

II. — Essais en vue de la détermination de la configuration stéréochimique.

A) RÉDUCTION EN ALCOOL SECONDAIRE

a) *Cétone F: 39°*. — La réduction en milieu alcalin nous a simultanément fourni deux dibenzylcyclopentanol. 2 gr. 5 de dibenzylcyclopentanone F: 39°, dissous dans 50 cm³ d'alcool absolu et traités par 2 gr. 5 de sodium, ont donné 0 gr. 45 d'alcool F: 127°, 0 gr. 45 d'alcool F: 60° et 0 gr. 35 de cétone isolée à l'état de semicarbazone à partir d'un mélange de cétone et de l'alcool F: 60°. Il est resté 0 gr. 30 d'huiles qui ont durci et cristallisé lentement en fournissant un corps F: 40-45°.

Analyse du dibenzylcyclopentanol F: 127°.

Matière: 0,1625; CO²: 0,5081; H²O: 0,1177;

Trouvé : C% : 85,27; H% : 8,05;

Calculé pour C¹⁸H²²O: C% : 85,71; H% : 8,27.

Analyse du dibenzylcyclopentanol F: 60°.

Matière: 0,1669; CO²: 0,5251; H²O: 0,1250;

Trouvé : C% : 85,80; H% : 8,32;

Calculé pour C¹⁸H²²O: C% : 85,71; H% : 8,27.

b) *Cétone F: 58°*. — La cétone F: 39° donnant naissance à deux alcools par réduction au sodium et à l'alcool, et se transformant en cétone F: 58° sous l'influence de l'éthylate de sodium simultanément formé, il fallait établir si la cétone F: 58° donnait les mêmes alcools.

2 gr. 5 de dibenzylcyclopentanone F: 58° ont été dissous dans 50 cm³ d'alcool absolu et traités par 2 gr. 5 de sodium.

Il a été obtenu 0 gr. 6 d'alcool F: 127° et 0 gr. 40 d'alcool F: 60°, 0 gr. 35 de cétone extraite à l'état de semicarbazone comme dans l'essai précédent et 0 gr. 20 d'huiles. Nous ne pouvons pas dire si l'une des cétones donne deux alcools ou si chaque alcool relève d'une cétone déterminée.

B) TRANSFORMATION EN OXIME

a) *Cétone F*: 39°. — 1° 1 gr. de cétone, 5 gr. 2 (20 mol.) de chlorhydrate d'hydroxylamine sont dissous dans 25 cm³ d'alcool et chauffés au reflux pendant 8 heures en présence de 3 gr. 15 (21 mol.) de soude. L'oxime obtenue a fondu à 140°.

2° 1 gr. de cétone, 0 gr. 4 de sel de Crismer (quantité théorique) sont dissous dans 10 cm³ d'alcool et chauffés au reflux pendant 9 heures. Le point de fusion de l'oxime n'a pas pu être remonté au delà de 130°, mais mélangée à celle fondant à 140°, elle n'a pas provoqué d'abaissement du point de fusion.

3° 1 gr. de cétone, 0 gr. 4 (1,5 mol.) de chlorhydrate d'hydroxylamine sont dissous dans 5 cm³ d'alcool méthylique et chauffés au reflux pendant deux heures en présence de 0 gr. 4 (1,75 mol.) de soude; l'oxime a fondu à 140°.

4° 1 gr. de cétone a été dissous dans 20 cm³ d'alcool à 95° et chauffé au reflux pendant 8 heures en présence de 1 gr. 35 (5 mol.) de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 1 gr. (5 mol. + 5 %) de carbonate de calcium. Nous avons eu l'oxime F: 140° avec un rendement de 90 %. (Cet essai a été fait afin d'éviter une transposition possible au cours de l'oximation par l'agent neutralisant l'acide chlorhydrique.)

Ces quatre méthodes nous ont donc donné la même oxime fondant à 140°.

Analyse de l'oxime F: 140°.

Matière: 0,1627; CO²: 0,4867; H²O: 0,1136;

Trouvé: C%: 81,58; H%: 7,76;

Calculé pour C¹⁹H²¹O N: C%: 81,72; H%: 7,52.

b) *Cétone F*: 58°. — 1 gr. de cétone (1 mol.), 4 gr. (15

mol.) de chlorhydrate d'hydroxylamine sont dissous dans 25 cm³ d'alcool à 95° et chauffés au reflux pendant 8 heures en présence de 2 gr. 5 (16,5 mol.) de soude. L'oxime obtenue avec un rendement de 95 % fond à 140° et est identique à celle obtenue par la même méthode en utilisant la cétone F: 39°; ce résultat est en accord avec celui de la transposition de la cétone F: 39° en cétone F: 58°.

C) TRANSFORMATION EN SEMICARBAZONE

a) *Cétone F: 39°.* — 1 gr. de cétone en solution alcoolique a été chauffé au reflux pendant 5 heures avec la quantité correspondante d'acétate de sodium et de chlorhydrate de semicarbazide. Après purification dans l'alcool, le point de fusion de la semicarbazone s'est fixé à 166°. Cette semicarbazone et celle déjà décrite par M. Cornubert ont fondu côte à côte à 169° et 166°.

b) *Cétone F: 58°.* — Préparée dans les mêmes conditions que celle provenant de la cétone F: 39°, cette semicarbazone a aussi fondu à 166° et l'épreuve du mélange avec celle provenant de la dibenzylcyclopentanone F: 39° a fondu à 165°.

D) TRANSFORMATION EN COMBINAISON

TÉTRAHYDROPYRONIQUE

a) *Cétone F: 39°.* — 1 gr. 5 de cétone (1 mol.) et la quantité correspondante (2 mol.) d'aldéhyde benzoïque ont été condensés sous l'influence de l'acide chlorhydrique; il y a eu prise en masse au bout d'une nuit. Nous avons ainsi obtenu 2 gr. 50 de cristaux bruts, soit un rendement de 98 %. Après purification dans l'alcool le point de fusion s'est fixé à 203°. Elle est identique à celle déjà décrite par M. Cornubert (1).

(1) Pour purifier les combinaisons tétrahydropyroniques des cétones F: 39° et 58°, nous les avons traitées par l'alcool bouillant. Celui-ci a dissous un corps qui a cristallisé par refroidissement; il a fondu à 151° dans le cas de la cétone F: 39° et à 153° dans celui de la cétone F: 58°; le mélange de ces deux corps a fondu à 152°, et le mélange avec la combinaison tétrahydropyronique F: 203° a fondu progressivement de 152° à 203°.

b) *Cétone F*: 58°. — Nous avons répété l'essai fait avec la *cétone F*: 39°; le rendement a été de 98 % et le point de fusion de 203°. Le mélange avec celle de la dibenzylcyclopentanone *F*: 39° n'a pas donné d'abaissement du point de fusion (1).

(1) Nous rappellerons que l'hydrogénation de la dibenzylidèncyclopentanone *F*: 131° a fourni les précédents corps *F*: 39° et 58°, puis des cristaux *F*: 27° qui, mélangés avec la dibenzylcyclopentanone *F*: 58°, ont fondu à 23°.

0,3 gr. de cette substance *F*: 27° ont été condensés avec l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique. Après une nuit d'abandon il restait encore une huile rougeâtre qui englobait quelques cristaux. Après purification dans l'alcool, ces cristaux ont fondu à 202-203° et à 201° à l'épreuve de mélange avec la combinaison tétrahydropyronique de M. CORNUBERT.

Cette substance *F*: 27° ne paraît donc pas être un corps distinct. •

DEUXIEME PARTIE

ÉTUDE

DES $\alpha\alpha'$ -DIBENZYL CYCLOHEXANONES

Deux de ces corps ont été préparés à partir de la dibenzylidèncyclohexanone F: 118°. Le mode opératoire qui nous a donné cette dernière avec le meilleur rendement est le suivant: on mélange 10 gr. de cyclohexanone et 24 gr. d'aldéhyde benzoïque qu'on additionne d'une solution de 4 gr. de soude dans 50 cm³ d'eau et 105 cm³ d'alcool. On abandonne pendant une nuit et traite à la manière habituelle; rendement: 85 %.

Dans un premier chapitre nous étudierons l'hydrogénation de la cétone F : 118° ; dans un deuxième nous examinerons les propriétés des dibenzylcyclohexanones.



CHAPITRE PREMIER

HYDROGENATION

DE LA DIBENZYLIDENECYCLOHEXANONE F: 118°

A) ETUDE DE CETTE HYDROGÉNATION

Cette étude a été réalisée d'abord avec des nickels, ensuite avec des cobalts.

Dans chaque cas nous avons cherché à saisir une benzylidènebenzylcyclohexanone en faisant des semihydrogénations.

1° *Par des nickels*

a) *Semihydrogénation*. — 10 gr. de dibenzylidènenecyclohexanone ont été hydrogénés par le nickel venant de 8 gr. de formiate. En trois heures et demie nous avons fixé 1.000 cm³ d'hydrogène. Il a été obtenu: 1° 2 gr. d'un corps jaune pâle, brillant, fondant à 117-118°; il est riche en dibenzylcyclohexanone F: 122°; 2° 1 gr. d'un corps jaune fondant à 89-90° (mélange de dibenzylidénique F: 118°, de cétone dibenzylée F: 122° et d'un peu de benzylidènebenzylcyclohexanone); 3° 0 gr. 3 d'un corps jaune fondant à point fixe à 73-74°. Le mélange de celui-ci avec la benzylidènebenzylcyclohexanone F: 75°5 (1) a fondu à 73°. Ce dernier corps se forme donc par hydrogénation catalytique; 4° 2 gr. de résines.

b) *Hydrogénation totale*. — L'essai a été fait en utilisant les conditions précédentes; la quantité voulue d'hydrogène a été fixée en 4 heures. Par purification dans l'alcool nous avons séparé 6 gr. de dibenzylcyclohexanone F: 124-125°, puis 0 gr. 85

(1) R. CORNUBERT et A. MAUREL, *Bull. Soc. Chim.*, t. 49, p. 1512, 1931.

d'un corps blanc, bien cristallisé, très soluble dans l'alcool, fondant à point fixe à 55°, enfin 2 gr. d'huiles brunes.

Analyse de la dibenzylcyclohexanone F: 55°.

Matière : 0,1683 ; CO² : 0,5337 ; H²O : 0,1205 ;

Trouvé : C% : 86,47 ; H% : 7,94 ;

Calculé pour C²⁰H²²O : C% : 86,33 ; H% : 7,91.

Ce corps F: 55° a donc la composition d'une dibenzylcyclohexanone.

c) *Epuisement d'un nickel.* — Ici encore nous avons essayé de voir si la nature des produits d'hydrogénation dépend de l'activité du catalyseur. Les deux hydrogénations qui suivent ont été arrêtées après fixation de 1.000 cm³ d'hydrogène pour 10 gr. de matière première, soit une quantité légèrement supérieure à celle correspondant à la semihydrogénation.

Dans le premier essai, 10 gr. de dibenzylidénique ont fixé 1.000 cm³ d'hydrogène en 40 minutes ; ils ont fourni 3 gr. d'une fraction blanche F: 97-98° qui est un mélange de benzylidènebenzylcyclohexanone et de dibenzylcyclohexanone F : 122° et une portion huileuse pesant 3 gr. Dans le deuxième essai 10 gr. de dibenzylidénique ont fixé 1.000 cm³ d'hydrogène en 10 heures 30 minutes. Il a été obtenu 3 gr. d'un corps blanc F : 95-100° et un produit jaune pesant 4 gr. et fondant à 75-80°. Nous n'avons pas pu isoler de benzylidènebenzylcyclohexanone, mais ces produits doivent en contenir, car les mélanges de dibenzylidénique et de cétone dibenzylée F: 122° ne fondent pas au-dessous de 95° comme il résulte des essais suivants :

MÉLANGES DE			
dibenzylidénique F: 118°		dibenzylcyclohexanone F: 122°	F :
1°	25 %	75 %	99°
2°	50 %	50 %	98°
3°	75 %	25 %	108°-111°

tandis que le mélange à parties égales de benzylidènebenzylcyclohexanone, de dibenzylidénique et de cétone dibenzylée F: 122° fond à 84-87° et que le mélange à parties égales de ben-

zylidènebenzyl- et de dibenzylidènenecyclohexanone d'une part, de benzylidènebenzyl- et de dibenzylcyclohexanone F : 122° d'autre part, fondent respectivement à 73° et 85-90°.

2° Par des cobalts

a) *Semihydrogénation*. — 10 gr. de combinaison dibenzylidénique F : 118° ont été hydrogénés par le cobalt venant de 8 gr. de formiate. 1.000 cm³ d'hydrogène ont été fixés en 9 heures. Après maintes cristallisations nous avons séparé les fractions suivantes: a) 1 gr. d'un corps jaune pâle F : 74° qui, mélangé avec la benzylidènebenzylcyclohexanone F : 75°,5, a fondu à 73-74° ; b) 0,6 gr. d'un corps jaune pâle, en lamelles brillantes F : 93-95°, qui doit être un mélange de dibenzylidène- et de dibenzylcyclohexanone ; c) 0,5 gr. de dibenzylidénique n'ayant pas réagi ; d) 5 gr. de résines brunes.

b) *Hydrogénation totale*. — 10 gr. de dibenzylidénique ont fixé la quantité voulue d'hydrogène en 32 heures. Nous avons isolé 2,5 gr. de dibenzylcyclohexanone F : 122° et 4 gr. de résines.

Nous avons utilisé ce catalyseur pour faire une nouvelle hydrogénation et n'avons presque obtenu que des produits huileux jaunes. Il faut remarquer que les cobalts ne donnent pas plus aisément la benzylidènebenzylcyclohexanone que les nicksels, mais il faut ajouter que moins les cobalts sont actifs plus il semble se former d'huiles.

3° Par le noir de platine

MM. CORNUBERT et BORREL (1) ayant découvert la dibenzylcyclohexanone F : 103° en traitant le produit d'une hydrogénation de la dibenzylidénique F : 118° sous l'influence du platine en solution étherée, opération faite à leur intention par M. VAVON, nous avons refait six essais successifs en dissolvant chaque fois 2,5 gr. de dibenzylidénique F : 118° dans 250 cm³ d'éther. L'hydrogène nécessaire a été fixé en 2 minutes ; les pro-

(1) CORNUBERT et BORREL, *Bull. Soc. Chim.*, t. 45, p. 1160, 1929.

duits bruts ont fondu entre 90 et 95°, mais les produits purs ont fondu à 122°. Les résultats des six essais ont été constants et ont donné la dibenzylcyclohexanone F : 122° à côté de 30 % d'huiles légèrement brunâtres.

Nous avons aussi hydrogéné en milieu acide en dissolvant 2 gr. de cétone F : 118° dans 100 cm³ d'acide acétique cristallisable et en hydrogénant en présence de 4 gr. du même platine. L'hydrogène nécessaire a été fixé en 2 minutes. Deux essais ainsi réalisés nous ont donné les mêmes résultats qu'en solution étherée.

Il faut remarquer qu'en présence de platine l'hydrogénation ne donne pas de dibenzylcyclohexanone F : 55°.

B) PRÉPARATION DE LA DIBENZYLCYCLOHEXANONE F : 55°

Nous l'avons naturellement préparée à partir de la dibenzylidèncyclohexanone.

1° *Par hydrogénation sous l'influence d'un nickel dans l'alcool éthylique*

Dans les hydrogénations précédentes de la dibenzylidèncyclohexanone nous avons remarqué la formation d'un corps F : 55° et d'une huile jaune à côté de la dibenzylcyclohexanone F : 122°. Ayant reconnu que ce corps F : 55° est une dibenzylcyclohexanone, nous avons examiné systématiquement l'étude catalytique de cette hydrogénation dans le but d'améliorer la préparation de ce corps. MM. CORNUBERT et BORREL (1) n'ayant ainsi trouvé que la dibenzylcyclohexanone F : 122° et même pas d'huiles, nous avons, sur un même nickel, exécuté une série d'hydrogénations pour voir si, d'une catalyse à l'autre, les quantités respectives des corps F : 122° et 55° seraient toujours les mêmes.

Hydrogénations. — Neuf hydrogénations successives (2) ont

(1) CORNUBERT et BORREL, *Bull. Soc. Chim.*, t. 45, p. 1148, 1929.

(2) Il faut noter que d'autres nickels, préparés avec le même échantillon de formiate, ont donné des hydrogénations assez difficiles, et qu'avec ces nickels nous n'avons pas pu hydrogéner plus d'une charge de 10 gr. de dibenzylidèncyclohexanone.

été faites avec 3,5 gr. d'un nickel formique, chacune faisant utiliser 10 gr. de dibenzylidèncyclohexanone F : 118° dissous dans 150 cm³ d'alcool. La température d'hydrogénation était de 70°. Le tableau suivant résume nos essais. Pour ce qui est du corps F : 122°, nous avons pu, pour chaque essai, déterminer la quantité qui s'en était formée et constater que cette quantité est pratiquement constante ; mais nous avons dû rassembler les produits fondant bas et les purifier ensemble. Nous n'avons donc pas pu constater si les poids du produit F : 55° et de l'huile étaient constants d'un essai à l'autre. Les poids moyens ont été 2,5 gr. de corps F : 55° et 1 gr. d'huile.

ESSAI N°	TEMPS EN MINUTES		CORPS F : 122°
	Semi- hydrogénation	Hydrogénation totale	
1	26	87	5 gr. 2
2	36	116	5 gr. 5
3	40	125	5 gr. 5
4	44	157	5 gr. 8
5	60	200	5 gr. 5
6	60	165	5 gr. 3
7	46	163	5 gr. 5
8	55	183	5 gr. 3
9	77	222	5 gr. 3

Un résultat d'ordre catalytique est intéressant à noter (nous rappellerons que toutes ces opérations ont été faites avec le même nickel, il y a donc vieillissement du nickel) ; le passage de l'essai 1 à l'essai 9 montre que le temps nécessaire pour la semi-hydrogénation (fixation de 750 cm³ d'hydrogène) est passé de 26 minutes à 77 minutes, tandis que celui nécessaire pour l'hydrogénation totale est passé de 87 minutes à 222 minutes, soit des rapports de temps de 2,9 pour la semihydrogénation et de 2,6 pour l'hydrogénation totale. Il n'y a donc pratiquement pas de changement dans la facilité relative d'hydrogénation des deux doubles liaisons.

2° *Par hydrogénation sous l'influence du nickel
dans différents solvants*

La constante diélectrique d'un milieu de réaction paraissant avoir une influence sur les transformations chimiques qui s'y développent, nous avons réalisé les essais suivants afin de voir s'il y aurait changement d'orientation lors de l'hydrogénation catalytique. Nous avons pris les solvants suivants : alcool méthylique (C. D. : 33-35) ; benzène (C. D. : 2-3) ; la constante diélectrique de l'alcool éthylique est de 26.

Pour une autre raison nous avons aussi opéré dans l'alcool butylique.

1° *Alcool méthylique.* — 10 gr. de dibenzylidèncyclohexanone ont été dissous dans 150 cm³ d'alcool méthylique et hydrogénés à 60°. Un premier nickel provenant de la calcination de 8 gr. de formiate n'ayant fait fixer que 350 cm³ d'hydrogène en 8 heures, un deuxième catalyseur identique a été employé ; il a fixé l'hydrogène nécessaire en 12 heures 40 minutes. Il a été ainsi isolé : 5,5 gr. de dibenzylcyclohexanone F : 122°, 2,5 gr. de dibenzylcyclohexanone F : 55° et 0,5 gr. d'huile.

2° *Benzène.* — 8 gr. de dibenzylidèncyclohexanone F : 118° ont été dissous dans 130 cm³ de benzène anhydre et déthiophéné ; 3 catalyseurs ont été nécessaires pour réaliser cette hydrogénation ; ils ont fixé respectivement 40 cm³ en deux heures, 950 cm³ en 8 heures 50 minutes et 315 cm³ en 3 heures 45 minutes ; chacun d'eux a été introduit sans séparation du précédent. Il semble que le premier ait adsorbé une impureté. Nous avons isolé : 5,8 gr. de cétone F : 122°, 1,2 gr. de cétone F : 55° et 0,5 gr. d'huile.

3° *Alcool butylique.* — Ces changements de solvants ne nous ayant pas apporté de variation appréciable dans la nature des produits finaux de la réaction, nous avons tenté une hydrogénation en élevant la température ; à cet effet nous avons opéré dans l'alcool butylique. 10 gr. de dibenzylidèncyclohexanone ont été dissous dans 150 cm³ de cet alcool et hydrogénés à 110° ; l'hydrogène nécessaire a été fixé en 3 heures 20 minutes. Nous avons obtenu 4,7 gr. de dibenzylcyclohexanone F : 122°, 2,5 gr. de dibenzylcyclohexanone F : 55° et 1,5 gr. d'huiles.

CHAPITRE II

ETUDE DES $\alpha\alpha'$ — DIBENZYL CYCLOHEXANONES

A. — Etude de l' $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclohexanone F : 122°

Nous verrons un peu plus loin que la cétone F : 122° a pu être transposée pour une petite quantité en cétone F : 55° sous l'influence de la soude, de l'éthylate de sodium et de l'acide sulfurique. Nous ajouterons que par distillation à 245°/17 mm., la cétone F : 122° a engendré 4 % de cétone F : 55°. De plus lorsqu'on prend le point de fusion de la cétone F : 122° et qu'on la laisse se solidifier, son point de fusion n'est plus que 118-122°.

1° — OXIMES

a) Oxime F : 183°

a) *Préparation.* — Cette oxime a été préparée dans l'alcool à 95°, avec un rendement de 85 %, d'après le mode opératoire de MM. CORNUBERT et BORREL en utilisant un excès de chlorhydrate d'hydroxylamine et de soude (10 mol.) ; on trouve aussi une petite quantité de l'oxime F : 92°. Mais dans un autre essai, en employant une grande quantité de cétone F : 122°, nous n'avons trouvé qu'un peu d'oxime F : 183° et beaucoup de résines. Toutes les autres méthodes d'oximation conduisant à l'oxime F : 92°, nous nous sommes demandé s'il n'y avait pas génération préalable d'oxime F : 92° qui se transposerait en l'oxime F : 183° sous l'influence d'un léger excès éventuel de soude.

Essais de transposition de l'oxime F : 92°

1° 1 gr. d'oxime F : 92° a été chauffé au reflux pendant 8 heures avec 20 cm³ de soude alcoolique à 5 %. Nous n'avons retrouvé que l'oxime F : 92°.

2° 1 gr. d'oxime F : 92° dissous dans 20 cm³ d'alcool à 95° a été chauffé au reflux pendant 7 heures avec 2,5 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine (10 mol.) et 1,5 gr. de soude (10,5 mol.). L'oxime F : 92° a été retrouvée intacte. Ainsi traitée elle cristallise beaucoup mieux que lors des préparations directes.

3° 1 gr. d'oxime F : 92° dissous dans 7 cm³ d'alcool à 10 % d'acide acétique a été chauffé au reflux pendant 8 heures. Nous avons isolé 0,05 gr. d'oxime F : 183° ; le reste était constitué par de l'oxime F : 92°.

Cette transposition de l'oxime F : 92° en l'oxime F : 183° n'ayant pu être observée en présence de soude, nous nous sommes alors demandé si la cétone F : 122° ne se transposerait pas en la cétone F : 55° qui s'oximerait en le corps F : 183°, la cétone F : 122° engendrant l'oxime F : 92°. À cet effet nous avons chauffé au reflux pendant 8 heures 1 gr. de cétone F : 122° dissous dans 20 cm³ d'alcool à 95° additionné de 0,15 gr. de soude. Nous avons isolé 0,75 gr. de cétone inaltérée et 0,08 gr. de cétone F : 55°. La soude est donc capable de transposer la cétone F : 122° en cétone F : 55° pour une petite quantité ; et comme la transformation inverse se produit sous l'influence de la soude et conduit à un mélange de même composition (voir p. 90) il faut se demander s'il n'y a pas production d'un équilibre entre les cétones.

β) *Hydrolyse.* — Elle a d'abord été tentée en chauffant au reflux 5 gr. de cette matière avec 100 cm³ d'acide sulfurique à 10 %. Au bout de 9 heures, le produit brut fondait à 128-165° ; après 18 heures il fondait à 90-160°. Par cristallisation dans l'alcool nous avons isolé : 3 gr. d'oxime F : 183°, 0,65 gr. de cétone F : 122° et 0,05 gr. de cétone F : 55°.

Nous avons alors hydrolysé en tube scellé : 3 gr. d'oxime F : 183° ont été chauffés pendant 24 heures à 150-160° avec 20 cm³ d'acide sulfurique à 15 %. Nous n'avons pas retrouvé d'oxime F : 183°, mais 1,2 gr. de dibenzylcyclohexanone F : 122° et 1,4 gr. du corps F : 55°.

Une nouvelle expérience a été effectuée de la façon suivante : 2 gr. d'oxime F : 183° ont été chauffés en tube scellé, pendant 2 heures à 150-160°, avec 15 cm³ d'acide sulfurique à 15 %.

Nous avons retrouvé 1,1 gr. d'oxime inaltérée et il s'est fait 25 % de cétone F : 122° à côté de 75 % de cétone F : 55°.

*Essais de transposition de
l' $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclohexanone F : 122°*

1° *Par l'acide sulfurique.* — 2 gr. de cétone F : 122° additionnés de 20 cm³ d'acide sulfurique à 15 % sont chauffés en tube scellé à 150-160° pendant 20 heures. On retrouve la cétone F : 122° et 0,05 gr. de dibenzylcyclohexanone F : 55° (la transposition inverse est beaucoup plus aisée (voir p. 91). Cette transposition en cétone F : 55° peut donc être due soit à l'action de l'acide sulfurique, soit à la simple action de la chaleur.

2° *Par l'éthylate de sodium.* — 3 gr. de cétone F : 122° (celle-ci ayant été recristallisée à plusieurs reprises et en ne prenant chaque fois que le premier dépôt) ont été dissous à 50° environ dans 150 cm³ d'alcool, ainsi que 1,8 gr. de sodium dans 6 cm³ d'alcool absolu ; les deux solutions ont été jointes et abandonnées pendant un quart d'heure. Nous avons séparé 2,5 gr. de cétone F : 122° et 0,3 gr. de cétone F : 55°.

a) *Réduction en milieu alcalin.* — Nous avons effectué cette réduction dans les conditions utilisées par MM. CORNUBERT et SARKIS (1) pour la réduction de diverses cétones et en particulier pour la dipropyldiisopropylcyclopentanone :

5 gr. de dibenzylcyclohexanone F : 122° ont été hydrogénés au moyen de 60 cm³ d'alcool absolu et de 4 gr. de sodium. Nous avons retrouvé 15 % de la cétone à côté de l'alcool secondaire correspondant F : 123° (le mélange de ce dernier avec la cétone F : 122° fond à 101-102°) et de 8 % de résines. Ce dibenzylcyclohexanol est beaucoup plus soluble que la dibenzylcyclohexanone dans l'alcool ordinaire.

Analyse du dibenzylcyclohexanol F : 123°.

Matière : 0,1682 ; CO² : 0,5315 ; H²O : 0,1331 ;

Trouvé : C% : 86,12 ; H% : 8,79 ;

Calculé pour C²⁰H²⁴O : C% : 85,70 ; H% : 8,57 ;

(1) R. CORNUBERT et G. SARKIS, *C. R.* 1932, t. 195, p. 252.

Ainsi, dans des conditions identiques de concentration cette cétone n'est pas intégralement réductible, tandis que l' $\alpha\alpha'$ -tétrapropylcyclohexanone est totalement transformée en son alcool.

Phényluréthane de l'alcool F : 123°. — 4 gr. de dibenzylcyclohexanol F : 123°, dissous dans 15 cm³ d'éther de pétrole (Eb. 30-60°) et additionnés de 2,5 gr. (1,5 mol.) d'isocyanate de phényle, ont été chauffés au reflux pendant 12 heures. Nous avons isolé, avec un très bon rendement, une phényluréthane F : 142-143°.

Analyse du dibenzylcyclohexanol F : 123°

Matière: 0,1682; CO²: 0,5315; H²O: 0,1331;

Trouvé : C% : 86,12; H% : 8,79;

Calculé pour C²⁰H²⁴O: C% : 85,70; H% : 8,57.

b) *Réduction en milieu acide.* — (1) 2 gr. de cétone F : 122° ont été dissous dans 300 cm³ d'acide acétique additionnés de 30 cm³ d'acide chlorhydrique concentré en présence de 4 gr. de noir de platine. L'hydrogène correspondant à 1 mol. a été fixé à la température ordinaire (12°) en 10 minutes. Nous avons retrouvé la cétone F : 122° et 7 % d'une huile légèrement brunnâtre.

(2) 5 gr. de cétone F : 122° ont été dissous dans 250 cm³ d'acide acétique cristallisable additionnés de 25 cm³ d'acide chlorhydrique concentré ; la fixation de 1 mol. d'hydrogène s'est faite à 50° en 9 minutes en présence de 4 gr. de noir de platine. Nous avons retrouvé 3,5 gr. de cétone F : 122° à côté de 1 gr. d'un produit fondant à 47° et de 0,4 gr. d'huile.

b) *Oxime F* : 92°

Elle se prépare comme l'ont indiqué MM. CORNUBERT et BORREL, en utilisant le sel de Crismer en quantité théorique. Trois préparations nous ont donné trois fois cette oxime.

L'hydrolyse de cette oxime est beaucoup plus aisée que celle de l'isomère F : 183° ; 5 gr. ont été chauffés au reflux avec

100 cm³ d'acide sulfurique à 10 % pendant 5 heures. Après 2 heures de chauffage on remarquait déjà un changement d'aspect de la substance qui, de l'état liquide, était passée à l'état pâteux; au bout de 4 heures, elle était agglomérée. Nous avons en effet isolé 4,3 gr. de cétone F : 122° sans trace du corps F : 55°.

Autres essais d'oximation. — Nous avons également utilisé d'autres agents de neutralisation de l'acide chlorhydrique du chlorhydrate d'hydroxylamine.

a) 1 gr. de cétone F : 122° (1 mol.) dissous dans 10 cm³ d'alcool à 95° a été additionné de 5 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine (20 mol.) et de 6 gr. d'acétate de sodium (21 mol.) ; le tout a été chauffé au reflux pendant 1 heure. Nous avons obtenu l'oxime F : 92° avec un rendement de 92 % et un peu d'huile très visqueuse et incolore (mais pas d'oxime F : 183°). En répétant cet essai, mais en chauffant pendant 8 heures au reflux, nous avons isolé 0,05 gr. d'oxime F : 183° à côté de l'oxime F : 92°. (Le même essai pratiqué avec la cétone F : 55°, mais en ne chauffant que pendant une heure, donne uniquement l'oxime F : 183°).

1 gr. de cétone F : 122° dissous dans 7 cm³ d'alcool et additionné de 0,28 gr. (1,1 mol.) de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 0,33 gr. (1,1 mol.) d'acétate de sodium a été chauffé au reflux pendant 12 heures. Nous avons isolé 0,15 gr. d'oxime F : 183°, 0,4 gr. de cétone F : 122°, 0,05 gr. d'un corps F : 110-115° qui à l'épreuve du mélange avec la dibenzylcyclohexanone F : 122° fond à 108°. Dans les queues on trouve des huiles qui durcissent sans prendre vraiment l'état cristallin.

Enfin nous avons opéré dans les conditions où MM. CORNUBERT et BORREL ont déclaré ne pas avoir isolé d'oxime. 10/300 de molécule de cétone (9,2 gr.), 11/300 de molécule de chlorhydrate d'hydroxylamine ont été dissous dans 67 cm³ d'alcool et chauffés au reflux pendant 12 heures en présence de 11/300 de molécule d'acétate de soude. Il a été obtenu : 0,9 gr. d'oxime F : 183°, 3,5 gr. de cétone F : 122° et 4,5 gr. d'une huile qui a durci lentement à l'air en donnant un corps qui a fondu à 75-85°, l'épreuve du mélange avec l'oxime F : 92° a donné un point de fusion qui s'étale de 70° à 90°.

b) Nous avons reproduit le premier essai à l'acétate de sodium, mais en prenant du carbonate de calcium comme agent neutralisant. Nous n'avons eu que l'oxime F : 92°.

c) 1 gr. de cétone F : 122° dissous dans 20 cm³ d'alcool (à 95° ou absolu) et additionné de 4 gr. (15 mol.) de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 5 gr. (15 mol. + 5 %) de bicarbonate de sodium, a été chauffé au reflux pendant 8 heures. L'oxime F : 92° s'est formée avec un rendement de 90 % sans oxime F : 183°.

2° SEMICARBAZONES

Une semicarbazone F : 190°-192° a déjà été décrite par M. BORREL (1) ; mais la cétone F : 122° conduisant à 2 oximes, nous avons essayé de préparer une deuxième semicarbazone.

a) 1 gr. de cétone F : 122° dissous dans 7 cm³ d'alcool éthylique a été additionné de 0,45 gr. (1 mol.) de chlorhydrate de semicarbazide, 0,17 gr. (1 mol.) de soude et chauffé au reflux pendant 8 heures. Nous avons retrouvé 0,5 gr. de cétone inaltérée et il s'est fait 0,3 gr. de la précédente semicarbazone F : 198° (mélange F : 196°). Dans les mêmes conditions, mais en ne chauffant au reflux que pendant 1 heure, on ne forme pas de semicarbazone.

b) 1 gr. de cétone F : 122° dissous dans 7 cm³ d'alcool a été additionné de 0,45 gr. de chlorhydrate de semicarbazide (1 mol.) et de 0,5 gr. (3 mol.) de soude et chauffé au reflux pendant 8 heures. Nous n'avons eu que la semicarbazone F : 198°, rendement 90 %.

c) 1 gr. de cétone F : 122° dissous dans 7 cm³ d'alcool, additionné de 0,45 gr. (1 mol.) de chlorhydrate de semicarbazide et de 0,4 gr. (1 mol.) de carbonate de calcium a été chauffé au reflux pendant 8 heures. Nous avons retrouvé 0,2 gr. de cétone inaltérée à côté de 0,5 gr. de semicarbazone F : 198°.

d) 1 gr. de cétone F : 122° dissous dans 25 cm³ d'alcool à

(1) Chr. BORREL, *Thèse*, Nancy 1929, p. 96.

95°, additionné de 0,45 gr. (1,1 mol.) de chlorhydrate de semicarbazide et de 0,35 gr. (1,1 mol.) d'acétate de sodium est chauffé au reflux pendant 1/2 heure. Il s'est fait 25 % de semicarbazone F : 198°.

Nous avons refait le même essai, mais en chauffant pendant 4 heures, dans ce cas il s'est fait 60 % de semicarbazone pure F : 198°.

L'hydrolyse de la semicarbazone ainsi obtenue est décrite p. 94.

3° COMBINAISON TÉTRAHYDROPYRONIQUE

1 gr. de cétone F : 122° et 3 gr. d'aldéhyde benzoïque ont été condensés à -15° par l'acide chlorhydrique gazeux. Après saturation nous avons abandonné pendant 2 jours. Au bout de 48 heures il y a eu formation de cristaux avec un rendement de 65 % ; ils ont fondu à l'état brut à 175-180° et à l'état pur à 177-178°.

Analyse. — Matière : 0,1562 ; CO² : 0,4931 ; H²O : 0,0975 ;

Trouvé : C% : 86,08 ; H% : 6,93 ;

Calculé pour C³⁴H³²O³ : C% : 86,44 ; H% : 6,78.

4° CONVERSION EN ALCOOL SECONDAIRE

Nous avons cherché à préparer 2 alcools secondaires.

Réduction en milieu neutre. — 5 gr. de cétone F : 122° ont été dissous dans 250 cm³ d'éther et hydrogénés à la température ordinaire en présence de 4 gr. de noir de platine ; la quantité d'hydrogène correspondant à une mol. a été fixée en 34 minutes. Nous avons retrouvé 3,1 gr. de cétone F : 122° et il s'est fait 1 gr. d'un corps fondant à 53° qui s'est révélé identique au corps fondant à 47° qui a pris naissance dans l'hydrogénation en milieu acétique. Il s'est fait aussi 0,5 gr. d'huile.

De ces résultats on ne peut que conclure, que l'hydrogène fixé s'est porté sur les liaisons doubles nucléaires.

5° HYDROGÉNATION TOTALE EN MILIEU NEUTRE

Premier essai

2,5 gr. de cétone F : 122° ont été dissous dans 150 cm³ d'éther anhydre. Nous avons fixé 1.450 cm³ d'hydrogène (7 H²) en 9 heures 45 minutes en présence de 4 gr. de noir de platine. Par cristallisation dans l'alcool nous avons séparé : 0,8 gr. d'un corps F : 79° (le moins soluble) et 1,2 gr. d'un corps F : 72° (le mélange des deux substances fond à 66-67°).

1° Corps F : 79°

Analyse. — 1° Matière: 0,1688; CO²: 0,5139; H²O: 0,1799;

2° Matière: 0,1587; CO²: 0,4842; H²O: 0,1669;

1° Trouvé : C% : 83,03; H% : 11,84;

2° Trouvé : C% : 83,20; H% : 11,68;

Calculé pour C²⁰H³⁴O: C% : 82,76; H% : 11,73.

c'est donc une dihexahydrobenzylcyclohexanone, comme il ressort encore bien mieux des dérivés que nous avons préparés.

a) *Oxime.* — 1 gr. de cétone F : 78-79° est dissous dans 20 cm³ d'alcool 95°, additionné de 2,4 gr. (10 mol.) de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 1,45 gr. (10 mol. + 5 %) de soude. On chauffe au reflux pendant 8 heures. L'oxime formée avec un rendement de 80 % fond à point fixe à 94-95°.

Analyse. — Matière: 0,1576; CO²: 0,4526; H²O: 0,1665;

Trouvé : C% : 78,31; H% : 11,74;

Calculé pour C²⁰H³⁵ON C% : 78,69; H% : 11,47.

b) *Semicarbazone.* — 0,75 gr. de cétone F : 78-79° ont été dissous dans 15 cm³ d'alcool à 95° et additionnés de 0,72 gr. (2,5 mol.) de chlorhydrate de semicarbazide et de 0,56 gr. (2,6 mol.) d'acétate de sodium. Le chauffage au reflux a duré 8 heures. Nous avons eu avec un rendement de 50 % une semicarba-

zone fondant à 163-164°. Nous ne savons pas si elle est à point fixe par suite du peu de matière que nous possédons.

Analyse. — Matière: 0,1688; temp.: 25°; H: 749; vol. N: 18,4 cmc.
Trouvé : N% : 11,90; calculé: N% : 12,10.

c) *Conversion en alcool secondaire par le sodium et l'alcool.*
— 2 gr. de cette cétone ont été dissous dans 23 cm³ d'alcool absolu ; nous avons ajouté par petits morceaux 1,55 gr. de sodium. Nous avons eu avec un rendement de 90 % un corps fondant à point fixe à 94°.

Analyse. — Matière: 0,1594; CO²: 0,4821; H²O: 0,1744;
Trouvé : C% : 82,48; H% : 12,16;
Calculé pour C²⁰H³⁸O: C% : 82,19; H% : 12,33.

Phényluréthane de l'alcool F : 94°. — L'alcool F : 94° a été dissous dans l'éther de pétrole (Eb. 30-60°) et additionné de 1,5 fois la quantité théorique d'isocyanate de phényle. Une heure de contact à la température ordinaire a suffi pour qu'il y ait une cristallisation abondante de phényluréthane qui, après purification, a fondu à 137-138°. Mélangée à la phényluréthane F : 149° de l'alcool F : 72°, elle a fondu à 123-124°.

Analyse. — Matière: 0,1592; CO²: 0,4605; H²O: 0,1453;
Trouvé : C% : 78,88; H% : 10,14;
Calculé pour C²⁷H⁴¹O²N: C% : 78,83; H% : 9,97.

2° Corps F : 72-73°

Analyse. — Matière: 0,1637; CO²: 0,4911; H²O: 0,1799;
Trouvé : C% : 81,81; H% : 12,21;
Calculé pour C²⁰H³⁶O: C% : 82,19; H% : 12,36.

Ce corps est très probablement le dihexahydrobenzylcyclohexanol (1).

(1) Nous noterons ici que l'hydrogénation totale par 4 gr. de noir de platine de la combinaison benzylidénique F: 118° (2,5 gr.), dissoute dans 250 cm³ d'éther (cette opération a duré 8 heures 40 minutes), a fourni 0,5 gr. d'un produit F: 78-79°, identique au corps F: 79° obtenu avec la dibenzylcyclohexanone F: 122°, et 1 gr. de produit F: 60°, dont le mélange avec le dihexahydrobenzylcyclohexanol F: 72° a fondu à 65-67°. Il s'est fait aussi un peu d'huiles.

Deuxième essai

Réduction totale en milieu neutre. — Une réduction totale en milieu neutre par le noir de platine (le volume d'hydrogène lu a été un peu supérieur à celui correspondant à 7 H²) sur 2,5 gr. de cétone F : 122°, a conduit à l'alcool F : 93° obtenu par réduction au sodium et à l'alcool de la cétone F : 79°. Nous n'avons pas trouvé d'alcool F : 72°.

Analyse. — Matière : 0,1602; CO² : 0,4805; H²O : 0,1767;

Trouvé : C% : 81,80; H% : 12,25;

Calculé pour C²⁰H³⁶O : C% : 82,19; H% : 12,36.

B. — Etude de l' $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclohexanone F : 55°

Nous décrirons tout d'abord divers essais de transposition :

1° Essais de transposition de l' $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclohexanone

F : 55° sous l'influence de divers réactifs

a) *Soude.* — Une solution contenant 0,5 gr. de cétone F : 55° dans 5 cm³ d'alcool, additionnée de 0,01 cm³ de soude à 2 %, a laissé cristalliser immédiatement la cétone F : 122°.

1 gr. de cétone F : 55° a été dissous dans 20 cm³ d'alcool à 95°, additionné de 0,15 gr. de soude (quantité sensiblement égale à l'excès de soude lors d'une préparation d'une oxime par un gros excès de chlorhydrate d'hydroxylamine) et chauffé au reflux pendant 8 heures ; nous avons isolé 0,75 gr. de dibenzylcyclohexanone F : 122° et 0,05 gr. de cétone inaltérée.

b) *Acide chlorhydrique.* — Comme nous le verrons à propos de la combinaison tétrahydropyronique, l'acide chlorhydrique transpose très rapidement la cétone F : 55°.

c) *Ethylate de sodium.* — 0,5 gr. de cétone F : 55° ont été dissous dans 5 cm³ d'alcool absolu ainsi que 0,3 gr. de sodium dans 1 cm³ d'alcool ; les deux solutions ont été jointes ; la cétone F : 122° a immédiatement précipité et une élévation de température de 4°,5 s'est produite.

d) *Chlorhydrate d'hydroxylamine.* — La même solution

de cétone F : 55° a été additionnée de 3 gouttes d'une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 2 % ; elle a laissé cristalliser une très petite quantité de cétone F : 122° à froid, après 20 minutes de contact. La cétone F : 122° a été séparée et la solution a été chauffée au reflux pendant 4 heures, puis abandonnée pendant 18 heures ; elle a alors laissé déposer 0,03 gr. de cétone F : 122°.

e) *Acide acétique.* — La même solution de cétone F : 55° additionnée d'une goutte d'acide acétique a été chauffée au reflux pendant 9 heures ; nous n'avons pas observé de formation de cétone F : 122°.

f) *Chlorhydrate de semicarbazide.* — La même solution de cétone F : 55°, additionnée d'un peu de chlorhydrate de semicarbazide à froid, n'a pas éprouvé de transposition en la cétone F : 122°.

g) *Acide sulfurique.* — 1° A une solution de 0,50 gr. de cétone F : 55° dissous dans 5 cm³ d'alcool à 95° nous avons ajouté une goutte d'acide sulfurique concentré. Aucun dépôt ne s'est fait immédiatement, et même après 24 heures d'abandon la solution est restée claire. Nous avons ajouté de nouveau 3 gouttes d'acide sulfurique et abandonné pendant 3 jours ; au bout de ce temps des cristaux sont apparus fondant à 122°. La solution a encore été abandonnée pendant 15 jours, ce qui nous a donné un nouveau dépôt (0,3 gr.) de cétone F : 122°.

2° 0,75 gr. de cétone F : 55° ont été mis en tube scellé avec 20 cm³ d'acide sulfurique à 15 % et chauffés pendant 24 heures à 160-165°. Nous avons isolé 0,4 gr. de cétone F : 122° et 0,2 gr. de cétone non transposée. (Ici l'effet thermique doit se superposer à l'effet de l'acide sulfurique).

2° Essais de transposition sous l'influence de la chaleur

Ces transpositions sous des influences d'agents chimiques nous ont incité à examiner la possibilité d'une transposition sous la simple influence de la chaleur. Déjà par simple fusion on a cons-

taté que la cétone F : 55° a recristallisé progressivement en 48 heures, et qu'elle a refondu à 35-40°, pour être claire à 50°.

a) *Essais à 80°* (dans la vapeur d'alcool et dans des tubes à point de fusion).

Nous avons choisi cette température afin de déterminer si, dans les essais d'oximation décrits plus loin, il y a possibilité d'une transposition directe de la cétone F : 55° en la cétone F : 122°.

Pour des durées de chauffe comprises entre 1 et 12 heures, la cétone F : 55° refond à 48-50° et est claire à 55°. L'effet thermique est donc très faible.

b) *Essais à 140°* (dans des tubes à point de fusion). — A cette température on perçoit nettement l'altération progressive en la cétone F : 122°.

Durée de chauffe: 1 H ——— F: 60-95°, 8 H. ——— F: 100-110°;
4 H ——— F: 95-105°, 12 H. ——— F: 105-110°;

c) *Distillation sous vide.* — La distillation de la cétone F : 55° conduit au même résultat.

1° 1,5 gr. de cette cétone sont distillés normalement à 245°/17 mm. Le distillat est constitué par 85 % de cétone F : 55° à côté de 15 % de cétone F : 122°.

2° En surchauffant préalablement pendant 5 minutes, le même essai conduit à 60 % de cétone F : 122°.

1° OXIME

a) *Formation par la soude et un excès de chlorhydrate d'hydroxylamine.* — 1 gr. de cétone (1 mol.), 4 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine (16 mol.), 2, 7 gr. de soude (19 mol.) et 27 cm³ d'alcool à 95° ont été chauffés au reflux pendant 8 heures. L'oxime F : 183° s'est formée avec un rendement de 55 % à côté d'une trace d'oxime F: 92° (0,15 gr.) et de résine.

b) *Formation par le sel de Crismer en quantité théorique.* — 1 gr. de cétone a donné l'oxime F : 183° avec un rendement de

90 % et 0,05 gr. d'oxime F : 92°. Un deuxième essai nous a donné les mêmes résultats.

Nous pensons que la petite quantité d'oxime F : 92° ainsi obtenue provient d'une petite quantité de cétone F : 122° souillant la cétone F : 55°, car nous n'en n'avons plus décelée en opérant avec notre échantillon le plus purifié de cétone F : 55°; (tandis qu'une nouvelle opération effectuée sur la cétone F : 122° a redonné l'oxime F : 92°). Une heure de chauffage suffit pour l'oximation intégrale.

Autres essais d'oximation. — a) En chauffant pendant une heure en milieu alcoolique une mol. de cétone F : 55° avec 20 mol. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 21 mol. soit d'acétate de sodium, soit de carbonate de calcium, nous n'avons encore obtenu que l'oxime F : 183°.

b) 1 gr. de cétone F : 55° est dissous dans 7 cm³ d'alcool à 95°, additionné de 0,28 gr. (1,1 mol.) de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 0,33 gr. (1,1 mol.) d'acétate de sodium et chauffé au reflux pendant 2 heures. Il s'est fait 0,70 gr. d'oxime F : 183°, 0,1 gr. de cétone F : 122° et un peu de résine.

2° SEMICARBAZONE

1 gr. de cétone (1 mol.), 0,45 gr. (1,1 mol.) de chlorhydrate de semicarbazide, 0,35 gr. (1,1 mol.) d'acétate de sodium et 10 cm³ d'alcool à 95° ont été chauffés au reflux pendant 8 heures. Le produit brut isolé avec un rendement de 96 % a fondu à 180°.

Nous avons pris côte à côte les points de fusion des 3 corps suivants : semicarbazone précédemment obtenue par M. BORREL (1), semicarbazone issue de la cétone F : 55°, mélange des deux semicarbazones : toutes ont fondu à 197-198° (en chauffant à partir de 150°). Il y a donc identité entre ces 3 corps.

Activité cétonique. — Il nous a semblé que cette cétone réa-

(1) Chr. BORREL, *Thèse*, Nancy, 1929, p. 96.

gissait plus vite que la cétone F : 122°. Pour déterminer ce point, nous avons réalisé les deux essais suivants :

1 gr. de cétone F : 55° dissous dans 25 cm³ d'alcool à 95° (cette quantité d'alcool est juste nécessaire pour dissoudre un gr. de cétone F : 122° à l'ébullition (1) est additionné de 0,45 gr. (1,1 mol.) de chlorhydrate de semicarbazide et de 0,35 gr. (1,1 mol.) d'acétate de sodium et chauffé au reflux pendant 1/2 heure. La semicarbazone F : 198° s'est formée pour 95 %. En chauffant pendant 4 heures, le rendement était le même. (La cétone F : 122° a donné un rendement de 25 %).

Hydrolyse de la semicarbazone F : 198°. — 1,8 gr. de semicarbazone F : 198° ont été chauffés au reflux pendant 7 heures avec 36 cm³ d'acide sulfurique à 10 %. Nous avons eu 0,1 gr. (7 %) de cétone F : 122° et 1,4 gr. (93 %) de cétone F : 55°.

3° COMBINAISON TÉTRAHYDROPYRONIQUE

Nous avons condensé 1 gr. de cétone F : 55° en employant exactement les conditions utilisées à propos de la cétone F : 122°. Aussitôt après la saturation par l'acide chlorhydrique, une cristallisation s'est produite ; après purification d'un prélèvement, il s'est révélé identique à la dibenzylcyclohexanone F : 122°. Après 12 heures d'abandon tout s'était pris en une masse fondant à l'état brut à 175-180°. Rendement 65 %. Par reprise à l'alcool bouillant nous avons séparé une fraction soluble n'ayant fourni qu'un faible dépôt qui a fondu à 195-196°. La fraction la plus importante était très peu soluble dans l'alcool : elle a fondu à 177-178° ; elle était identique, d'après l'épreuve de mélange, à celle engendrée par la cétone F : 122°.

4° CONVERSION EN ALCOOL SECONDAIRE

La réduction de la cétone F : 55° par le sodium et l'alcool n'a pu être réalisée, car dès le commencement de l'addition du sodium il y a eu transposition en la dibenzylcyclohexanone F : 122°.

(1) Avec cette cétone voir p. 86 essai (d).

5° RÉDUCTION EN MILIEU NEUTRE PAR LE NOIR DE PLATINE

2 gr. de cétone F: 55° ont été dissous dans 100 cm³ d'éther anhydre ; l'hydrogène correspondant à une molécule a été fixé en 17 minutes. Nous avons isolé: 0,2 gr. de cétone F: 122°, 0,4 gr. de cétone F: 55°, 1,1 gr. d'huile légèrement brunâtre; comme dans le cas de la cétone F : 122°, l'hydrogénation se fait donc sur les liaisons doubles nucléaires; mais il faut noter que même en milieu neutre la cétone F : 55° s'est transformée partiellement en cétone F : 122°.

Néanmoins, nous avons entrepris des réductions totales dans l'espoir de pouvoir caractériser des dérivés propres à la cétone F: 55° à côté de ceux relevant de la cétone F: 122°. Toutes ces hydrogénations ont été effectuées en dissolvant 2,5 gr. de cétone dans 80 cm³ d'éther anhydre et en agitant avec trois grammes de noir de platine. L'hydrogénation a été plus rapide que pour la cétone F : 122°.

1° *Fixation de 6 H²*. — Nous avons obtenu un liquide très visqueux qui n'a pas cristallisé, même après vingt jours d'abandon.

Analyse. — Matière: 0,1685; CO²: 0,5104; H²O: 0,1715;

Trouvé : C% : 82,60; H% : 11,31;

Calculé pour C²⁰H³⁴O (cétone) C% : 82,76; H% : 11,73;

Calculé pour C²⁰H³⁶O (alcool) C% : 82,19; H% : 12,36.

Nous avons tenté de faire la semicarbazone de ce produit en utilisant la méthode à l'acétate de soude, mais nous n'avons obtenu que des huiles très visqueuses.

Un essai d'oximation en prenant la méthode à la soude en excès nous a aussi conduit à des huiles visqueuses.

Nous avons essayé de transposer ce produit d'hydrogénation en y ajoutant une solution alcaline (soude) ; après une semaine d'abandon nous n'avons pas remarqué de dépôt.

2° *Fixation de 6,5 H²*. — Le produit obtenu est un liquide très épais qui cristallise après trois semaines d'abandon, en don-

nant un corps fondant à 52-55°. Des essais infructueux ont été tentés pour le purifier.

3° *Fixation de 7 H²*. — Le produit obtenu cristallise après 15 jours d'abandon dans un endroit froid (de +5° à +8°). Par cristallisation dans l'alcool on sépare 4 % de cétone F : 79°, identique à celle préparée à partir de la dibenzylcyclohexanone F : 122°; elle a d'ailleurs été caractérisée également par sa semicarbazone F : 163-164° obtenue à partir du produit brut d'hydrogénation (à côté de cette semicarbazone on trouve un liquide très visqueux). Le produit d'hydrogénation séparé des 4 % de cétone F : 79° demande encore une quinzaine de jours pour recristalliser ; il suinte alors à 30°, fond à 35-40° et est clair à 45°. Après séjour sur plaque poreuse il fond à 53-56°. Des essais de cristallisation dans l'alcool, puis dans l'éther de pétrole, n'ont pas permis d'améliorer le point de fusion de ce produit.

Analyse. — Matière : 0,1602; CO² : 0,4805; H²O : 0,1767;

Trouvé : C% : 81,80; H% : 12,25;

Calculé pour C²⁰H³⁸O : C% : 82,19; H% : 12,36.

Ces nombres militant en faveur d'un alcool, nous avons essayé d'en faire une phényluréthane. A cet effet 2 gr. de matière ont été dissous dans 7 cm³ d'éther de pétrole bouillant de 80 à 100°, additionnés de 1,5 fois la quantité théorique d'isocyanate de phényle et chauffés au reflux pendant 8 heures ; par refroidissement, la phényluréthane se dépose en un produit pâteux qui, après un long séjour sur plaque poreuse, a fondu à 102-103°. Une cristallisation dans l'éther de pétrole de point d'ébullition 30-60°, a donné un produit cristallisé fondant également à 102-103°.

Analyse. — Matière : 0,1594; CO² : 0,4605; H²O : 0,1463;

Trouvé : C% : 78,78; H% : 10,20;

Calculé pour C²⁷H⁴¹O²N : C% : 78,83; H% : 9,97;

Etant en présence d'une phényluréthane différente de celles déjà isolées avec les alcools provenant de la cétone F : 79° issue de la dibenzylcyclohexanone F : 122°, il fallait se demander avant de conclure à l'isolement d'une troisième phényluréthane,

si l'on ne se trouvait pas en présence d'une combinaison moléculaire ou d'une solution solide des deux phényluréthanes F : 137-138° et 149° déjà isolées. A cet effet nous avons établi la courbe de fusion des mélanges des phényluréthanes F : 137-138° et 149° et avons noté qu'il ne pouvait en être ainsi.

	<i>Phényluréthanes F :</i>		Sainte	F
	137°	149°		
mélanges :	25 %	75 %	125°	135°
	50 %	50 %		122-123°
	75 %	25 %	124°	134°

**C. — Huiles venant de l'hydrogénation au nickel
de la dibenzylidèncyclohexanone F : 118°**

a) Transpositions

1° *Par l'éthylate de soude.* — 1 gr. d'huile dissous dans 5 cm³ d'alcool et additionné de 0,5 cm³ d'éthylate de soude à 20 % a laissé déposer progressivement, pendant deux heures, 0,35 gr. de cétone F : 122°.

2° *Par la soude à 20 % (0,5 cm³).* — Ce réactif a immédiatement produit une précipitation abondante, et après deux heures d'abandon, nous avons séparé 0,45 gr. de cétone F : 122° à partir de 2 gr. d'huile.

b) Oxime

Cette huile conduit, à côté de liquides très visqueux, à 40 % d'oxime F : 183° en utilisant la méthode au chlorhydrate d'hydroxylamine et à l'acétate de soude en excès.

D. — Etude de l' $\alpha\alpha'$ — dibenzylcyclohexanone F : 103°

1° OXIME

0,2 gr. de cétone, 0,8 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine, 0,55 gr. de soude et 5 cm³ d'alcool à 95° ont été chauffés au reflux pendant 6 heures. Le rendement en produit brut a été

de 90 %. Repris par l'alcool il a fondu à 123°, ainsi que par recristallisation dans le pétrole de point d'ébullition 140°.

Analyse (1). — Substance : 7,426 mg.; N trouvé (en poids): 0,342 mg.;

Trouvé: N% : 4,61;

Calculé pour $C^{20}H^{23}ON$: N% : 4,77.

2° COMBINAISON TÉTRAHYDROPYRONIQUE

Nous avons dissous 0,3 gr. de corps F : 103° dans 0,9 gr. d'aldéhyde benzoïque (soit le même excès que pour l'isomère F : 122°) et avons saturé d'acide chlorhydrique gazeux à -15°. A la suite de ce traitement quelques cristaux se sont formés. Ils ont fondu à 103-105°, et l'épreuve du mélange avec la cétone F : 103° n'a pas abaissé leur point de fusion. Après un abandon de 48 heures la solution ne comportait pas de dépôt solide. Nous avons neutralisé au carbonate de soude, entraîné l'aldéhyde benzoïque à la vapeur d'eau. Par traitement à l'alcool du résidu nous n'avons eu qu'une très petite quantité d'un produit clair et visqueux.

(1) Cette analyse a été aimablement faite par M. Guillemet au laboratoire de Chimie biologique de M. Nicloux à la Faculté de Médecine de Strasbourg.

TROISIÈME PARTIE

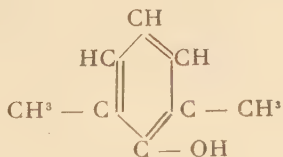
ESSAIS D'OBTENTION DE L' $\alpha\alpha'$ — DIMETHYLCYCLOHEXANONE TRANS DE SKITA

Pour des raisons indiquées dans l'introduction, nous avons essayé d'obtenir l' $\alpha\alpha'$ -diméthylcyclohexanone trans de Skita en suivant le mode opératoire indiqué par cet auteur ; ce mode opératoire peut être résumé de la manière suivante :

vic-m-xylidine $\rightarrow$ vic-m-xylénol $\rightarrow$ 1.3. diméthylcyclohexanol $\rightarrow$ 1.3. diméthylcyclohexanone.

La vic-xylidine industrielle a été caractérisée par son dérivé acétylé F : 178-179°, (Skita (1) F : 176°, Noyes (2) F : 178-179°, Nœlting et Pick (3) F : 176-177°, Hodgkinson et Limpach (4) F : 176-177°, Busch (5) F : 176-177°).

Préparation du vic-m-xylénol.



On verse aussi rapidement que possible 83 gr. d'acide sulfurique concentré dans 150 cm³ d'eau en agitant ; à la solution chaude on ajoute 50 gr. de vic-m-xylidine en la faisant couler le long de la paroi du bécher et en agitant ; puis on ajoute

(1) SKITA, *Ber* (1923), t. 56, p. 2241.

(2) NOYES, *Am. Chem. Journ.* (1898), t. 20, p. 789.

(3) NOELTING et PICK, *Ber* (1898), t. 21, p. 3150.

(4) HODGKINSON et LIMPACH, *Chem. Soc. Trans.* (1900), t. 77, p. 65.

(5) BUSCH, *Ber.* (1899), t. 32, p. 1008.

400 cm³ d'eau et on amène la température de la solution entre 0 et + 5° ; 2 % de la base ne se dissolvent pas et sont séparés par décantation. On traite alors par une solution à 6% de nitrite de sodium jusqu'à perception d'une teinte bleue sur papier iodo-amidonné. Pour décomposer le sulfate de diazonium ainsi préparé on l'agite rapidement pendant une demi-heure et porte lentement à l'ébullition. Le xylénol est entraîné à la vapeur avec un rendement de 85 % et fond à l'état brut à 43°. Par plusieurs entraînements successifs on l'amène à fondre à point fixe à 47° (il bout à 91°,5 sous 13,5 mm.), ce qui est d'accord avec Hodgkinson et Limbach (1), tandis que Skita le trouve fondant à 111-112°, tout en se déclarant d'accord avec Bamberger (2) qui indique F : 44-46° à l'état brut en accord avec d'autres auteurs (3).

Préparation du 1.3. diméthylcyclohexanol. — L'hydrogénation du vic-m-xylénol a été effectuée à la température ordinaire, en solution acétique en présence d'acide chlorhydrique (15 gr. de vic-m-xylénol dans 80 cm³ d'acide acétique cristallisable et 5 cm³ d'acide chlorhydrique concentré) avec 4 gr. de noir de platine. La quantité théorique d'hydrogène nécessaire pour faire le diméthylcyclohexanol a été fixée en deux heures. Il se forme quantité égale de diméthylcyclohexanone et d'alcool et l'on retrouve du xylénol inaltéré. Skita, ayant opéré avec une suspension colloïdale de platine obtient cet alcool avec un rendement de 80 %. Le diméthylcyclohexanol que nous avons préparé est identique à celui de Skita, car il donne la même phényluréthane fondant à 158°. Cet alcool a cristallisé et a fondu à 40°,5 (à cause de sa grande solubilité dans les solvants ordinaires, nous l'avons purifié par congélation fractionnée ; l'épreuve de mélange avec le xylénol a donné F : 30-31°), tandis que Skita le décrit comme étant un liquide distillant à 172°. Cet alcool solide donne la phényluréthane F : 158°.

L'alcool et le carbure ont été séparés par distillation fractionnée ; nous reviendrons plus loin sur le carbure ainsi obtenu.

(1) HODGKINSON et LIMPACH, *Chem. Soc.* (1900), t. 77, p. 65.

(2) BAMBERGER, *Ber.* (1903), t. 36, p. 2036.

(3) Voir *Ber.* (1888), t. 21, p. 2829.

Obtention de l' $\alpha\alpha'$ -diméthylcyclohexanone. — Pour l'oxydation de son diméthylcyclohexanol en diméthylcyclohexanone. Skita donne le mode opératoire suivant : « 5 gr. de cet alcool
« sont dissous dans 15 gr. d'acide acétique cristallisable et oxy-
« dés à 60° par 26 gr. de mélange chromique de Beckmann
« (10 gr. de bichromate de sodium, 5 gr. d'acide sulfurique
« concentré) et 30 gr. d'eau. De la solution alcalinisée, la cétone
« est éliminée par entraînement à la vapeur, reprise à l'éther,
« transformée en combinaison bisulfite par une solution
« concentrée de bisulfite ; cette dernière a été filtrée, mise à
« cristalliser et décomposée par une solution de carbonate de
« sodium ».

Nous nous sommes conformé à ce mode opératoire en oxydant 5 gr. de diméthylcyclohexanol par 10 gr. de bichromate de sodium, 5 gr. d'acide sulfurique concentré et 41 gr. d'eau. La cétone ainsi obtenue étant incombinaison au bisulfite de sodium et engendrant deux oximes, nous avons essayé de modifier les conditions opératoires, d'abord en entraînant en milieu acide ou en milieu alcalin, ensuite en changeant les proportions des corps entrant dans le mélange de Beckmann.

a) 10 gr. d' $\alpha\alpha'$ -diméthylcyclohexanol ont été oxydés en solution aqueuse par 52 gr. d'un mélange chromique formé dans la proportion de 10 gr. de bichromate de sodium, 5 gr. d'acide sulfurique et 30 gr. d'eau. La température a été maintenue à 60° pendant une demi-heure et la cétone a été entraînée à la vapeur en milieu alcalin avec un rendement de 60 % en produit brut.

b) Le même essai a été pratiqué en milieu acétique.

La même cétone incombinaison au bisulfite de sodium a été obtenue dans tous les cas.

Dérivés de l' $\alpha\alpha'$ -diméthylcyclohexanone ainsi préparée

1° *Combinaison bisulfite.* — Pendant 8 heures nous avons agité mécaniquement la méthylcyclohexanone et une solution saturée de bisulfite de sodium. Aucun précipité ne s'est formé contrairement à ce qu'annonce Skita.

2° *Semicarbazones*. — 2 gr. de cétone ont été additionnés de 50 cm³ d'eau, de 1,8 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et de 2,3 gr. de carbonate de sodium. Après une heure de contact et en agitant fréquemment, aucun précipité ne s'est déposé ; nous avons alors ajouté 10 gouttes d'alcool méthylique, (ce qui a rapidement engendré la semicarbazone) et abandonné pendant 48 heures en agitant fréquemment. La semicarbazone ainsi obtenue a fondu à 190° ; mélangée à celle F : 197° de M. Cornubert elle a fondu à 183-184°, tandis qu'après mélange avec celle F : 190° (semicarbazone F : 180° impure) de MM. Cornubert et Robinet issue de la cétone provenant de l'oxime F : 65° de M. Cornubert, elle a fondu à 190° ; elle est donc identique à cette dernière.

Un deuxième essai fait dans les mêmes conditions, nous a conduit à une semicarbazone dont le point de fusion n'a pu être remonté au delà de 193° du fait de la petite quantité de matière. Mélangée à la semicarbazone F : 190° elle a fondu à 183°, tandis qu'avec la semicarbazone F : 197° elle a fondu à 196-197° ; elle est donc différente de celle isolée dans le premier essai.

La diméthylcyclohexanone que nous avons préparée donne donc deux semicarbazones F : 190° et 197°, qui sont respectivement identiques aux semicarbazones F : 180° et 197° déjà fournies par des $\alpha\alpha'$ -diméthylcyclohexanones isolées par d'autres méthodes.

3° *Oximes*. — Nous rappellerons que Zelinsky et ensuite M. Cornubert ont décrit deux oximes d' $\alpha\alpha'$ -diméthylcyclohexanone fondant respectivement à 65° et 118°, tandis que Skita en décrit une troisième F : 86°. Monsieur Cornubert (1) s'est d'ailleurs demandé si l'oxime F : 65° ne serait pas l'oxime F : 86° souillée d'une petite quantité d'oxime F : 118°.

3 gr. de cétone ont été dissous dans 15 cm³ d'alcool méthylique, additionnés de 4,5 gr. de sulfate d'hydroxylamine et de 5 gr. de marbre broyé (pour éviter d'introduire toute impureté et afin de ne pas provoquer de transposition), en chauff-

(1) R. CORNUBERT, *Bull. Soc. Chim.* (1928), t. 186, p. 585.

fant au reflux pendant une heure et quart. Nous avons obtenu l'oxime F: 119° déjà décrite par de nombreux auteurs; le point de fusion à l'épreuve de mélange s'est maintenu. Mais en recommençant cet essai, nous n'avons plus obtenu cette oxime, mais une autre fondant à l'état brut à 74°.

Par contre en traitant la cétone par la méthode d'oximation utilisée par M. Cornubert pour atteindre l'oxime F : 118°, nous avons de nouveau préparé cette oxime (1 gr. de cétone dissous dans 10 cm³ d'alcool et additionné de 0,8 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 0,8 gr. de soude, est chauffé au reflux pendant une heure et quart).

Enfin l'autre oxime (F: 74° à l'état brut) a encore été obtenue en opérant de la manière suivante (1).

1° 1 gr. de cétone dissous dans 5 cm³ d'alcool méthylique et additionné de 0,8 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 0,8 gr. de carbonate de sodium, est chauffé au reflux pendant 1 heure 1/4.

2° 1 gr. de cétone est dissous dans 5 cm³ d'alcool méthylique et additionné de 0,8 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 0,8 gr. de carbonate de calcium.

Cette oxime est extrêmement soluble dans l'alcool; le solvant le plus propice pour la purification est le pétrole de point d'ébullition 140° (2). Cette purification ne nous a cependant pas permis de dépasser le point de fusion 79° (3).

αα'-diméthylcyclohexylamine. — L'oxime F : 79° a été transformée en amine par réduction au sodium et à l'alcool, en suivant le mode opératoire indiqué par SKITA. Il semble que l'amine obtenue soit cristallisée, car la base brute a laissé facilement déposer des cristaux aciculaires qui ont fondu à 89-90°, tandis que le mélange avec l'oxime F : 79° a fondu à 52-55°.

(1) Il faut noter que lors de la préparation, on ne peut pas se contenter de recueillir l'oxime précipitée par l'eau; il convient d'épuiser à l'éther l'eau de précipitation, car l'oxime y est un peu soluble.

(2) C'est également dans ce solvant que nous avons purifié l'oxime F: 65° de M. CORNUBERT, et que nous avons ainsi amenée à fondre à 79°.

(3) Nous ferons remarquer que les différents échantillons de cette cétone ainsi préparée par nous, ont été examinés spécialement à ce point de vue. Tous ont permis d'isoler ces deux oximes F: 79° et F: 118°.

Nous n'en avons pas eu suffisamment pour tenter une purification.

Dérivé acétylé. — 0,5 gr. d' $\alpha\alpha'$ -diméthylcyclohexylamine ont été additionnés de 0,65 gr. (1,5 mol.) d'anhydride acétique; une prise en masse s'est immédiatement produite, et après une heure d'abandon, nous avons traité le produit formé. Il a fondu à 198-199°.

Dérivé benzoylé. — 1 gr. d' $\alpha\alpha'$ -diméthylcyclohexylamine a été dissous dans 3 gr. de pyridine et additionné de 1,65 gr. (1,5 mol.) de chlorure de benzoyle. Après deux heures d'abandon à la température ordinaire nous avons séparé le dérivé benzoylé, qui a été purifié par cristallisation dans l'acide acétique. Il a fondu à 195-196°.

4° *Combinaisons tétrahydropyroniques.* — 1 gr. de cétone et 1,7 gr. d'aldéhyde benzoïque ont été condensés sous l'influence de l'acide chlorhydrique à -15°. Le produit brut obtenu avec un rendement de 80 % a fondu à 170-190°. Par épuisements fractionnés à l'alcool nous avons séparé les fractions suivantes :

1° F : 173-174° (0,8 gr.), qui s'est révélée identique à la combinaison tétrahydropyronique F : 170° de M. Cornubert.

2° F : 180-195° (0,2 gr.), dont nous n'avons pas pu stabiliser le point de fusion.

3° F : 213-214° (0,3 gr.), identique à celle F : 209° de M. Cornubert.

Il y a donc encore ici identité avec les $\alpha\alpha'$ -diméthylcyclohexanones déjà étudiées et obtenues par des procédés différents.

ETUDE DU DIMÉTHYLCYCLOHEXANE FORMÉ LORS DE L'HYDROGÉNATION DU XYLÉNOL

Les fractions de carbure obtenues lors de la préparation de l' $\alpha\alpha'$ -diméthylcyclohexanol étant encore souillées de ce dernier, ont été hydrogénées complètement au noir de platine. Le produit ainsi obtenu a distillé de 110° à 125° et a conduit à deux por-

tions, bouillant respectivement à 119-121° et 121-121°,5 (le thermomètre a été spécialement vérifié) dont nous avons pris les constantes.

Fraction Eb. 119-121°.

$$d_4^{20} = 0,770 ; n_D^{20} = 1,4261.$$

Fraction Eb. 121-121°,5.

$$d_4^{20} = 0,7712 ; n_D^{20} = 1,4258.$$

Si l'on compare avec les constantes accordées par Skita et Schneck (1) aux $\alpha\alpha'$ -diméthylcyclohexanes :

$\alpha\alpha'$ -diméthylcyclohexane cis :

$$\text{Eb.: } 121^\circ,5 ; d_4^{20} : 0,775 ; n_D^{20} : 1,42609.$$

$\alpha\alpha'$ -diméthylcyclohexane trans :

$$\text{Eb.: } 119^\circ ; d_4^{20} : 0,772 ; n_D^{20} : 1,42470.$$

on trouve que notre carbure a la densité du carbure trans ; l'indice de réfraction est au contraire en accord avec celui du carbure cis, mais nos mesures n'ont été faites qu'au réfractomètre d'Abbe et nous ne leur accordons pas le même crédit qu'à une mesure de densité, d'autant plus que la différence d'indice des deux carbures est faible. Quant à Skita, il déclare avoir ainsi obtenu le carbure trans, mais ne fournit que le point d'ébullition 118-119°.

(1) SKITA et SCHNECK, *Ber.* (1922), t. 55, p. 147.

CONCLUSIONS

1° Nous avons obtenu deux corps F : 39° et 58° répondant à la composition d'une $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclopentanone. Ils conduisent aux mêmes dérivés et en particulier aux mêmes combinaisons tétrahydropyroniques, et sont, par certains agents, susceptibles de se transposer l'un dans l'autre, peut-être avec production d'un équilibre. Dans l'état actuel de la question il nous est impossible de dire si nous sommes en présence de deux formes cristallines en faux équilibre hors la présence de certains catalyseurs, ou si nous avons isolé les deux isomères cis et trans prévisibles.

2° Il existe trois substances F : 55°, 103° et 122° ayant la composition d'une $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclohexanone. Deux d'entre elles, F : 103° et F : 122°, sont des isomères véritables, car elles ne donnent pas les mêmes dérivés : pour la troisième F : 55°, nous n'avons pu apporter de preuves rigoureuses quant à sa nature.

Ce corps F : 55° se transpose aisément en la substance F : 122° sous l'influence de certains réactifs y compris le noir de platine ; cette transposition, qui est inversable, n'est pas intégrale et semble conduire à un équilibre. Quelques observations notées au cours de nos recherches font plutôt concevoir le corps F : 55° comme un isomère des corps F : 103° et 122°, et il existerait alors trois $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclohexanones contrairement aux prévisions qu'on peut dresser en utilisant la théorie du noyau plan de BAEYER.

La cétone F : 103° n'a pas réagi avec l'aldéhyde benzoïque (elle a été retrouvée à l'état de résine), tandis que les cétones F : 55° et 122° ont donné la même combinaison tétrahydropyronique, la cétone F : 55° s'étant au préalable transposée, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, en la cétone F : 122°.

3° Nous avons obtenu par la méthode de SKITA l' $\alpha\alpha'$ -di-

méthylcyclohexanone que ce dernier considère comme étant un isomère trans ; elle donne les mêmes dérivés que la cétone préparée par M. CORNUBERT et à laquelle ce dernier accorde une structure cis. L'isomère de SKITA ne semble donc pas être une cétone trans au sens de BAEYER.

4° Le seul cas où nous ayons pu isoler une cétone ne réagissant pas avec l'aldéhyde benzoïque est donc celui de l' $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclohexanone F : 103°. Malheureusement ce corps est si difficilement accessible que nous n'avons pu l'étudier complètement, et nous ne pouvons par suite dire si les diverses méthodes qui permettent de porter un jugement sur la structure des $\alpha\alpha'$ -dialcoyl- ou $\alpha\alpha'$ -diaryl-cyclohexanones sont en accord avec notre résultat.

TABLE DES MATIÈRES

	PAGES
INTRODUCTION	11
Première partie	
ESSAIS EN VUE DE L'ÉTUDE DES $\alpha\alpha'$ -DIBENZYLCCYCLOPENTANONES CIS ET TRANS	33
CHAPITRE PREMIER	
PRÉPARATION DES $\alpha\alpha'$ -DIBENZYLCCYCLOPENTANONES PAR HYDROGÉNA- TION DES DIBENZYLIDENECYCLOPENTANONES ET ÉTUDE DE CES DERNIÈRES	35
I. — Essais d'obtention de la dibenzylidèncyclopentanone F: 131° par condensation de la cyclopentanone et de l'al- déhyde benzoïque	35
II. — Essais de préparation de la dibenzylidénique F: 131° à partir des dialdols	44
III. — Obtention des combinaisons dibenzylidéniques F : 131° et F: 141° à partir de l'isomère F: 190°	45
IV. — Identification des dibenzylidèncyclopentanones	46
CHAPITRE II	
ESSAIS DE PRÉPARATION DES DIBENZYLCCYCLOPENTANONES PAR HYDRO- GENATION CATALYTIQUE DE LA DIBENZYLIDENECYCLOPENTANONE F: 190°	51
I. — Hydrogénation par des nickels riches en fer	51
II. — Hydrogénation par des nickels contenant un peu de fer	53
III. — Hydrogénation par des cobalts formiques	54
IV. — Hydrogénation par un fer formique	54
CHAPITRE III	
ESSAIS DE PRÉPARATION DES DIBENZYLCCYCLOPENTANONES PAR HYDRO- GENATION CHIMIQUE	56
I. — Hydrogénation par l'amalgame de sodium	56
II. — Hydrogénation par le zinc et l'acide acétique	56
CHAPITRE IV	
ESSAIS DE TRANSPOSITION DE LA DIBENZYLCCYCLOPENTANONE F: 39° . .	59
I. — Par l'éthylate de sodium	59
II. — Par l'acide chlorhydrique dissous dans l'acide acétique . .	60

CHAPITRE V

PAGES

ESSAIS D'OBTENTION D'UNE $\alpha\alpha'$ -DIBENZYLCHYCLOPENTANONE PAR BENZYLATION DE L' α -BENZYLCHYCLOPENTANONE	61
A. Préparation des matières premières	61
B. Benzylation de l' α -benzylcyclopentanone	63

CHAPITRE VI

ETUDE DES BENZYLIDENEBENZYLCHYCLOPENTANONES (CORPS F: 129° ET 240°)	65
---	----

CHAPITRE VII

ETUDE DES $\alpha\alpha'$ -DIBENZYLCHYCLOPENTANONES (CORPS F: 39° ET 58°)..	67
I. — Essais de transposition	68
II. — Essais en vue de la détermination de la configuration stéréochimique	69

Deuxième partie

ETUDE DES $\alpha\alpha'$ -DIBENZYLCHYCLOHEXANONES	73
--	----

CHAPITRE PREMIER

HYDROGENATION DE LA DIBENZYLIDENECYCLOHEXANONE F: 118°....	75
A. Etude de cette hydrogénation	75
B. Préparation de la dibenzylcyclohexanone F: 55°.....	78

CHAPITRE II

ETUDE DES $\alpha\alpha'$ -DIBENZYLCHYCLOHEXANONES	81
A. Etude de l' $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclohexanone F: 122°	81
B. Etude de l' $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclohexanone F: 55°	90
C. Huiles venant de l'hydrogénation au nickel de la dibenzylidénecyclohexanone F: 118°	97
D. Etude de l' $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclohexanone F: 103°	97

Troisième partie

ESSAIS D'OBTENTION DE L' $\alpha\alpha'$ -DIMETHYLCHYCLOHEXANONE TRANS DE SKITA.	99
Préparation de l' $\alpha\alpha'$ -diméthylcyclohexanone	99
Dérivés de l' $\alpha\alpha'$ -diméthylcyclohexanone	101
Etude du diméthylcyclohexane formé lors de l'hydrogénation du xylénol	104
CONCLUSIONS	107

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté :

**NITRURES MÉTALLIQUES,
NITRURATION DES ACIERS**

Vu et approuvé :

Nancy, le 25 juillet 1933.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

L. LEAU.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 25 juillet 1933.

Le Recteur de l'Académie,

L. BRUNTZ

Président du Conseil de l'Université.

